INSTITUTUL POLITEHNIC IAŞI

FACULTATEA DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ

2

Coordonator: Conf. dr. chimist Alexandru Nacu

Conf. dr. RALUCA MOCANU
Şef lucr. dr. TINCA ONOFREI
Şef lucr. dr. MARIA GĂBURICI
Şef lucr. dr. CATINCA SIMION
Şef lucr. dr. FLORICA MATEI
Şef lucr. dr. DOINA BÂLBĂ
Şef lucr. dr. VIORICA DULMAN
Asist. dr. EUGENIA DONIGA

CHIMIE ANALITICĂ ŞI ANALIZĂ INSTRUMENTALĂ

— Manual de lucrări practice —

Volumul II

Metode electroanalitice. Metode optice

Iaşi — 1988

INSTITUTUL POLITEHNIC IASI
FACULTATEA DE TEHNOLOGIE CHIMICA

Coordonator : Conf.dr.chimist ALEXANDRU NACU

Conf.dr. Raluca Mocanu
Sef lucr.dr. Tinca Onofrei
Sef lucr.dr. Maria Găburici
Sef lucr.dr. Catinca Simion
Sef lucr.dr. Florica Matei
Sef lucr.dr. Doina Bîlbă
Sef lucr.dr. Viorica Dulman
Asist.dr. Eugenia Doniga

CHIMIE ANALITICA SI ANALIZA INSTRUMENTALA

- Manual de lucrări practice -

Volumul II

METODE ELECTROANALITICE . METODE OPTICE

- Pentru uzul studenţilor -

- 1 9 8 8 -

C U P R I N S

11. METODE POTENTIOMETRICE

11.1. Generalităţi

Metodele potenţiometrice se bazează pe măsurarea diferenţei de potenţial între doi electrozi imersaţi în soluţia de analizat. Pentru această măsurare sînt necesare : un electrod indicator , un electrod de referinţă şi un dispozitiv pentru măsurarea potenţialului , numit potenţiometru .

După modul de determinare a concentraţiei speciei ionice se deosebesc : potenţiometria directă şi titrările potenţiometrice.

In cazul potenţiometriei directe se măsoară direct potenţialul de electrod ce apare între un electrod indicator şi un electrod de referinţă .

In titrările potenţiometrice sau potenţiometria indirectă se măsoară variaţia f.e.m. a celulei în funcţie de modificarea concentraţiei electrcliţilor la adăugarea unui titrant.

In funcţie de curentul ce străbate celula se deosebesc :

a) potenţiometrie în curent zero (statcpotenţiometrie sau potenţiometrie) ;

b) potenţiometria în curent. In cazul cînd reacţia de electrod ajunge greu la echilibru ,stabilirea acestuia se obţine lăsînd să treacă un curent prin soluţie. Se aplică un curent slab de ordinul miliamperilor care polarizează unul sau ambii electrozi . Se poate folosi şi curentul alternativ cînd variaţiile de potenţial sînt determinate de variaţiile de impedanţă ale sistemului .

Măsurîndu-se forţa electromotoare a celulei formate din cei doi electrozi se poate determina concentraţia speciei ionice faţă de care electrodul indicator este sensibil. Potenţialul unui electrod este o funcţie de mai mulţi parametri :

$$E = f(a, i, T, p, s, d, \mu, \delta ..)$$

în care :

E - potențialul de electrod ;
a - activitatea speciei ionice măsurate ;
i - curentul ce trece prin electrod ;
T - temperatura absolută ;
s - suprafața electrodului ;
σ - grosimea stratului de soluție ;
μ - forța ionică .

Dacă i = o și ceilalți factori , în afară de activitate sînt constanți , relația devine :

$$E = f\ (a)$$

11.2. Electrod. Potențial de electrod .

Electrodul se definește ca sistemul constituit dintr-un conductor electronic (metal, conductor de ordinul I), interfața care-l separă de un conductor electrolitic (ionic, conductor de ordinul II) și electrolitul din imediata lui vecinătate . Prin interfață, care formează o suprafață de discontinuitate, se realizează un schimb de electroni între metal și ionii electrolitului .

Să considerăm o plăcuță de metal M , cufundată în soluția ionilor săi, M^{n+} . La interfață se stabilește echilibrul:



$$M^{n+} + ne^- \rightleftharpoons M$$

a cărei poziție este determinată de natura și proprietățile metalului și a soluției în care este introdus .

Echilibrul se atinge atunci cînd diferența de potențial chimic dintre atomii din metal și ionii din soluție este compensată de diferența de potențial electric, E , dintre cele două faze. Diferența de potențial electric , E , la care se stabilește acest echilibru se numește <u>potențial de electrod</u>.

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \lg \left[M^{n+}\right]$$

sau , în general, pentru echilibru :



$$ox + ne^- \rightleftharpoons red$$

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

După înlocuirea constantelor corespunzătoare şi trecerea de la logaritmi naturali la zecimali se obţine :

$$E = E^{o} + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

Pentru un electrod dat, primul termen al acestei relaţii este constant şi se numeşte potenţial normal de electrod. Se defineşte ca fiind potenţialul electrodului cufundat în soluţia în care activitatea formei oxidate este egală cu activitatea formei reduse .

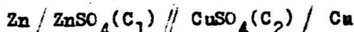
11.3. Celule electrochimice

Fenomenele electrochimice au loc într-un sistem format din electrozi în contact cu soluţia de electrolit, sistem ce se numeşte celulă electrochimică. Dacă celula converteşte energia chimică în energie electrică se numeşte celulă galvanică . Dacă celulei i se furnizează din exterior energie celula se numeşte electrolitică .

Pentru a nu se face confuzii la interpretarea f.e.m. a celulei şi a procesului electrochimic se recomandă :

- termenul de potenţial de electrod trebuie să se refere la semireacţia de reducere ;
- semicelula pe care au loc procese de reducere cantitative constituie catodul şi are semnul(+), iar semicelula pe care au loc procese de oxidare constituie anodul şi are semnul(-).
- pentru reprezentarea unei celule electrochimice se foloseşte o schemă simplificată :

De exemplu : pentru celula $Zn-ZnSO_4$; $Cu-CuSO_4$ se va reprezenta :



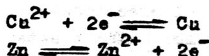
$$Zn \,/\, ZnSO_4(C_1) \,//\, CuSO_4(C_2) \,/\, Cu$$

unde C_1 şi C_2 = concentraţia sărurilor . Anodul se reprezintă de obicei în stînga . Linia verticală semnifică separarea a două faze, iar cele două linii verticale semnifică separarea celor două semicelule de o parte şi de alta a unei punţi de sare .

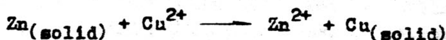
Potenţialul unei celule galvanice se calculează din diferenţa celor două semicelule :

$$E_{cel} = E_{catod} - E_{anod}$$

unde E_{catod} şi E_{anod} reprezintă potenţialele de electrod a celor două semireacţii redox :

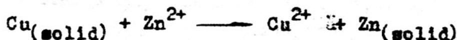


Dacă se obţine o valoare pozitivă pentru $E_{celulă}$ aceasta înseamnă că reacţia :



are loc de la sine, celula fiind de tipul galvanic .

Dacă se obţine o valoare negativă pentru $E_{celulă}$ aceasta înseamnă că reacţia :



nu are loc de la sine şi pentru a avea loc este necesară imprimarea unei tensiuni exterioare .

11.4. Celule potenţiometrice

In potenţiometrie se determină f.e.m. a unei celule care se poate reprezenta astfel :

Electrod indicator	Soluţie de cercetat	Sistem electrolitic	Electrod de referinţă
E_I			E_R

Electrodul indicator constitue sursa de semnal, avînd rol de anod ; potenţialul său variază în funcţie de compoziţia soluţiei ce-l înconjoară conform relaţiei lui Nernst .

Potenţialul celulei măsurat (E_x) se obţine din relaţia :

$$E_x = E_R - E_I + E_J + iR$$

Deoarece valorile E_J şi iR sînt de obicei neglijabile relaţia se mai poate scrie simplificat :

$$E_x = E_R - E_I$$

In cazul cînd electrodul indicator are rol de catod relaţia devine :

$$E_x = E_I - E_R$$

11.5. Măsurarea f.e.m. a celulei

Tensiunea furnizată de pilă atunci cînd circuitul exterior este deschis (I = 0) poate fi măsurată :

- direct , cu ajutorul voltmetrelor electronice ;
- indirect şi mai exact , prin metoda compensaţiei (C. Poggendorf şi Du Bois Reymond)

11.5.1. Metoda compensaţiei

Figura 11.1. ilustrează principiul măsurării f.e.m. prin metoda compensaţiei (opoziţiei) .

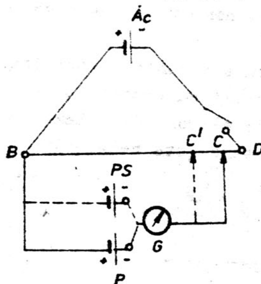


Figura 11.1.
Măsurarea f.e.m. prin metoda compensaţiei

Un acumulator Ac, menţine o diferenţă de potenţial de-a lungul firului calibrat şi omogen , BD ; pila P a cărei f.e.m. urmează a fi determinată este legată în circuit astfel încît propria sa f.e.m. să se opună f.e.m. a acumulatorului. Cu ajutorul cursorului C, se caută o poziţie pentru care galvanometrul G , nu înregistrează trecerea curentului electric .

In această poziţie f.e.m. a pilei , E_p , este echilibrată de căderea de potenţial dintre punctele B şi C ,proporţională cu lungimea firului calibrat. Deoarece f.e.m. a acumulatorului variază în timp, se înlocuieşte celula de cercetat cu o celulă standard , PS , caracterizată prin valori reproductibile şi bine determinate ale f.e.m. Se deplasează din nou cursorul C pentru a găsi poziţia pentru care galvanometrul nu indică

trecerea curentului electric. Noua poziţie a cursorului C' , corespunde echilibrării dintre f.e.m. a acumulatorului E_{Ac} şi f.e.m. a celulei standard, E_{PS}. Se stabilesc proporţiile

$$\frac{E_{Ac}}{E_P} = \frac{BD}{BC} \quad \text{şi} \quad \frac{E_{Ac}}{E_{PS}} = \frac{DB}{BC'}$$

din care se obţine :

$$\frac{E_P}{E_{PS}} = \frac{BC}{BC'}$$

respectiv :

$$E_P = E_{PS} \cdot \frac{BC}{BC'}$$

In practică se folosesc acumulatoare, astfel alese încît forţa lor electromotoare să fie superioară lui E_P .Drept element de zero se foloseşte un galvanometru de mare sensibilitate (10^{-7} -10^{-11} A) .

In potenţiometrele folosite curent pentru determinarea f.e.m, firul calibrat este înlocuit cu rezistenţe calibrate RC , legate în serie cu un fir glisor FG. Schema de principiu a unui asemenea potenţiometru este redată în figura 11.2.

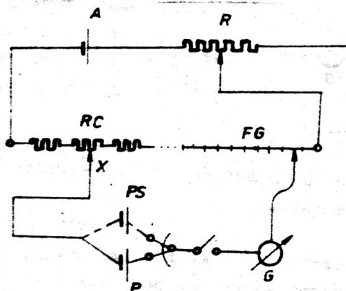
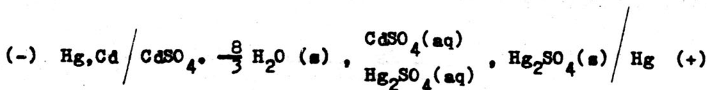


Fig. 11.2. Schema de principiu a unui potenţiometru compensator

Căderea totală de potenţial se poate ajusta cu ajutorul rezistenţei reglabile R şi compensarea se realizează prin aducerea la zero a galvanometrului G, avînd în circuit o dată pila P şi apoi celula standard PS .

Celulele standard, folosite pentru compararea unor f.e.m. sau pentru calibrarea unor circuite de măsură a f.e.m. se caracterizează prin valori reproductibile şi bine determinate ale f.e.m. Unanim acceptată este celula Weston (figura 11.3.) , care are următoarea alcătuire :



$$(-)\ Hg,Cd \Big/ CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O\ (s)\ ,\ \begin{matrix} CdSO_4(aq) \\ Hg_2SO_4(aq) \end{matrix}\ ,\ Hg_2SO_4(s) \Big/ Hg\ \ (+)$$

Electrozii sînt de mercur şi respectiv amalgam de mercur cu un conţinut de 12, 13 % Cd . Ei sînt în contact cu o soluţie saturată de sulfat de cadmiu şi sulfat mercuros, comună . Cristalele de sulfat mercuros acoperă electrodul pozitiv de mercur, iar cele de sulfat de cadmiu se află deasupra ambilor electrozi. Caracterul saturat al soluţiei de electroliţi se opune polarizării celulei la trecerea unor curenţi de mică intensitate .

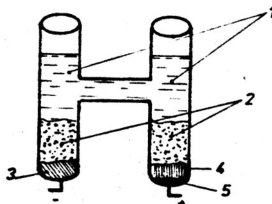
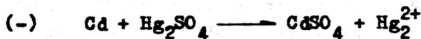
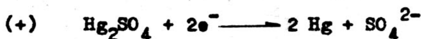


Fig. 11.3. Schema unei celule Weston
1. Soluţie saturată de $CdSO_4$ şi Hg_2SO_4 ; 2. $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O$,solid ; 3. Cd,Hg ; 4. Hg + Hg_2SO_4, solid ; 5. Hg

La cei doi electrozi au loc reacţiile :

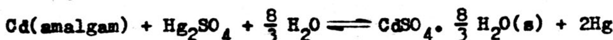


$$(-)\qquad Cd + Hg_2SO_4 \longrightarrow CdSO_4 + Hg_2^{2+}$$



$$(+)\qquad Hg_2SO_4 + 2e^- \longrightarrow 2\ Hg + SO_4^{2-}$$

Reacţia totală ce are loc în celulă este :



$$Cd(amalgam) + Hg_2SO_4 + \frac{8}{3} H_2O \rightleftharpoons CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O(s) + 2Hg$$

f.e.m. a celulei Weston este, la 25 °C , 1,o185 V .

In cazul în care în alcătuirea celulei intră electrozi cu rezistenţa interioară foarte mare (rezistenţa electrozilor de sticlă este de aproximativ 3o-loo MΩ) galvanometrele nu mai sînt suficient de sensibile pentru a putea fi folosite ca instrumente de zero. In asemenea cazuri, f.e.m. se determină cu voltmetre electronice .

11.6. Electrozi folositi în potentiometrie

In potenţiometrie sînt folosiţi electrozi reversibili , adică electrozi pe care se stabilesc reacţii electrochimice de echilâbru . Sînt posibile numeroase clasificări ale acestor electrozi .

I. Din punct de vedere functional , deosebim electrozi indicatori sau de lucru şi electrozi de referinţă .

II. Natura speciei în raport cu care electrodul este reversibil permite clasificarea în :

- electrozi reversibili în raport cu ionii de hidrogen;
- electrozi reversibili în raport cu ionii metalelor ;
- electrozi reversibili în raport cu anionul unei săro greu solubile ;
- electrozi reversibili în raport cu ligandul unui complex stabil .

III. Cele mai reprezentative tipuri de electrozi diferenţiate în funcţie de natura sistemului electrochimic sînt : electrozi de specia întîi, electrozi de specia a doua, electrozi de specia a treia, electrozi redox, electrozi cu membrană.

Vom prezenta în cele ce urmează, cei mai des utilizaţi electrozi în spiritul acestui ultim criteriu, ce permite un mai înalt grad de generalitate .

11.6.1. Electrozi de specia întîi

Fac parte din această categorie electrozii alcătuiţi din metalul propriu zis M, introdus în soluţia ionilor săi, M^{n+} . Lanţul electrochimic al semicelulei astfel alcătuite, este :



$$M \,/\, M^{n+}$$

Potenţialul este determinat de reacţia electrochimică :



$$M^{n+} + ne^- \rightleftharpoons M$$

şi are valoarea :

$$E = E_e + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}}$$

Elementele metaloidice în contact cu anionii respectivi formează de asemenea electrozi de specia întîi. In aceste sisteme, un metal inert este utilizat pentru a asigura transferul de electroni.

11.6.2. Electrodul de hidrogen

Este alcătuit (figura 11.4.) dintr-o placă platinată introdusă într-o soluție a ionilor H^+, saturată, prin barbotare, cu hidrogen molecular :

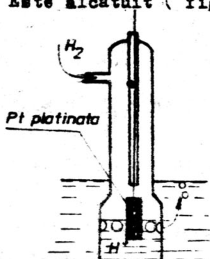
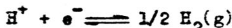


Fig. 11.4.
Electrodul de hidrogen



$$Pt \, / \, H_2 \, , \, 2H^+$$

Reacția care are loc la electrod :



$$H^+ + e^- \rightleftharpoons 1/2 \; H_2(g)$$

generează potențialul exprimat de relația :

$$E_H = E_H^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}}$$

unde p_{H_2} este presiunea parțială a hidrogenului .

Pentru o presiune parțială a hidrogenului gazos constantă și egală cu 1 atm ecuația devine :

$$E_H = E_H^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

Prin convenție , potențialul standard al electrodului de hidrogen este considerat egal cu zero și constituie etalonul primar al tuturor măsurătorilor potențiometrice. Relația devine :

$$E_H = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

Asociat cu un electrod de referință, electrodul de hidrogen joacă rol de electrod indicator; atunci cînd activitatea H^+

este constantă $a_{H^+} = 1$, poate fi folosit ca un foarte convenabil electrod de referință : $E_H = 0$; f.e.m. $= E_i$.
Este cunoscut sub numele de electrod normal de hidrogen, E.N.H.

11.6.3. <u>Electrodul de argint</u>

Se compune dintr-un fir de argint în contact cu ionii săi :



$$Ag \,/\, Ag^+$$

Reacția de electrod :



$$Ag^+ + 1e^- \rightleftharpoons Ag$$

determină apariția potențialului dat de relația :

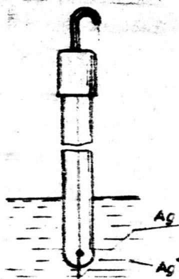


Fig.11.5.
Electrodul de argint

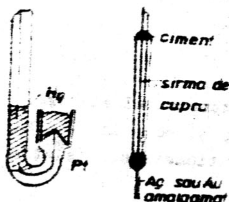
$$E = E^{o}_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+}$$

$$E = 0,7995 + 0,059 \lg a_{H^+}$$

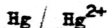
Se folosește ca electrod indicator în analizele potențiometrice ale sistemelor ce conțin ioni de argint .

11.6.4. <u>Electrodul de mercur</u>

Poate funcționa ca electrod indicator atît pentru ionii Hg^{2+} cît și pentru ionii Hg_2^{2+} :



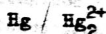
<u>Fig. 11.6.</u>
Electrodul de mercur



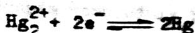
$$Hg \,/\, Hg^{2+}$$



$$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$$



$$Hg \,/\, Hg_2^{2+}$$



$$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg$$

In contact cu ionii Hg^{2+} electrodul are potențialul

$$E = E^{o}_{Hg_2^{2+}/Hg} + 0,029 \lg a_{Hg^{2+}}$$

$$E^{o}_{Hg_2^{2+}/Hg} = 0,854 \text{ V}$$

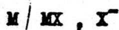
Analog poate fi scrisă expresia :

$$E = E^{\circ}{}_{Hg_2^{2+}/Hg} + 0{,}029 \lg a_{Hg_2^{2+}}$$

$$E^{\circ}{}_{Hg_2^{2+}/Hg} = 0{,}789\ V$$

11.6.5. Electrozi de specia a doua

Un electrod de acest tip se compune dintr-un metal în contact cu o sare a sa greu solubilă, în soluţia unei sări cu anion comun :

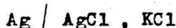


$$M / MX\ ,\ X^-$$

Electrodul este reversibil în raport cu anionul comun.

11.6.5.1. Electrodul de argint-clorură de argint

Lanţul său electrochimic este :



$$Ag / AgCl\ ,\ KCl$$

Se compune (figura 11.7.) dintr-o sîrmă de argint, pe care s-a depus electrolitic un strat de AgCl, introdusă într-o soluţie de KCl saturată cu AgCl

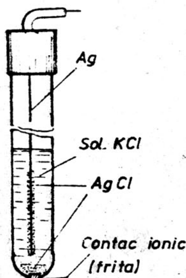


Fig. 11.7.
Electrodul de argint - clorură de argint

Pe electrod are loc reacţia :



$$Ag(s) + Cl^- \rightleftharpoons AgCl(s) + e^-$$

ceea ce face ca potenţialul de electrod să depindă de activitatea ionilor clorură , conform relaţiilor :

$$E = E^{\circ}{}_{Ag/AgCl} + \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{s\,AgCl}}{a_{Cl^-}}$$

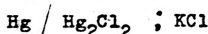
$$E = E^{\circ}{}_{Ag/AgCl} + \frac{RT}{F} \ln P_{s\,AgCl} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

$$E = E^{\circ}{}_{Ag/AgCl\ (aparent)} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

Se utilizează ca electrod de referinţă. In soluţie saturată de KCl (temperatura 25 °C) potenţialul său este : + o,2223 V (faţă de E.N.H.) .

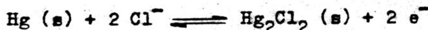
11.6.5.2. Electrodul de mercur-clorură mercuroasă (Electrodul de calomel)

Este electrodul de referinţă cel mai des utilizat în măsurătorile potenţiometrice curente. Se compune dintr-un strat de mercur, în contact cu calomel şi o soluţie de KCl , saturată cu calomel (figura 11.8.) .



$$Hg \,/\, Hg_2Cl_2 \;\vdots\; KCl$$

Electrodul funcţionează pe baza reacţiei electrochimice:



$$Hg\ (s) + 2\ Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_2\ (s) + 2\ e^-$$

potenţialul său fiind exprimat în relaţiile :

$$E = E^o_{\ 2Hg/Hg_2Cl_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_s\,[Hg_2Cl_2]}{a^2_{Cl^-}}$$

$$E = E^o_{\ 2Hg/Hg_2Cl_2} + \frac{RT}{2F} \ln P_s\,Hg_2Cl_2 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

$$E = E^o_{\ 2Hg/Hg_2Cl_2}\,(aparent) - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

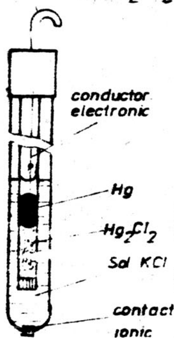
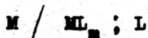


Fig. 11.8.
Electrodul de mercur-clorură mercuroasă(calomel)

Potenţialul său va depinde de concentraţia soluţiei de KCl folosite . Se folosesc soluţii o,1M, 1 M, 3,5 M sau, cel mai adesea, soluţii saturate. Potenţialul electrodului saturat la 25 °C este : o,2412 V faţă de E.N.H. Se cunosc şi electrozi de specia a II-a care conţin în lanţul lor electrochimic, nu o substanţă greu solubilă , ci o combinaţie complexă a metalului:



$$M / ML_m ; L$$

Prin L am notat ligandul combinației complexe .

Potențialul său are expresia :

$$E = E^{\circ} - \frac{m\,RT}{n\,F} \ln [L]$$

unde :

m - este numărul de coordinare al combinației complexe;

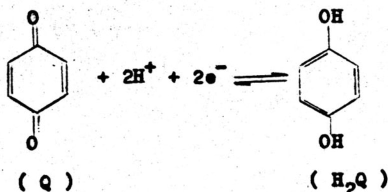
n - este numărul de electroni schimbați în procesul de electrod .

Electrodul este deci reversibil în raport cu ligandul și se poate utiliza pentru determinarea concentrației acestuia .

11.7. Electrozi redox

Sînt sisteme alcătuite dintr-un metal inert în contact cu un sistem redox, în care ambele forme sînt solubile. Cel mai folosit metal inert este platina. Se poate folosi și aurul .

Reprezentativ este electrodul de chinhidronă , alcătuit dintr-o placă de metal inert introdusă într-o soluție saturată de chinhidronă, un amestec echimolar de chinonă și hidrochinonă . Pe suprafața platinei se stabilește echilibrul :



generînd un potențial exprimat prin relația :

$$E = E^{\circ}_{Q/H_2Q} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_Q \cdot a^2_{H^+}}{a_{H_2Q}}$$

Deoarece $a_Q = a_{H_2Q}$

$$E = E^{\circ}_{Q/H_2Q} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

sau

$$E = 0,6994 + 0,059 \lg a_{H^+}$$

$$E = 0,6994 - 0,059 \, pH$$

Electrodul este reversibil în raport cu ionii de hidrogen .

Practic, se realizează prin introducerea în soluţia de cercetat a cîtorva centigrame de chinhidrenă şi a plăcii de metal inert .

11.8. Electrozi membrană (E.M.)

Primii ani ai veacului nostru aduc în laboratoarele de analiză un nou instrument : membrana potenţiometrică .

In esenţă, ea este orice fază neapoasă (solidă sau lichidă) interpusă între două soluţii apoase, cu care interacţionează generînd un potenţial electric .

Ansamblul format din membrană şi cele două soluţii , suportul lor şi sistemul de preluare a potenţialului generat (figura 11.9.) constituie electrodul membrană .

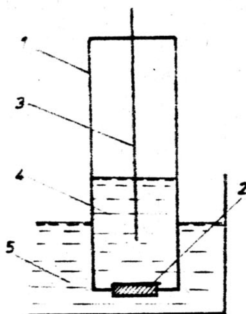


Figura 11.9.
Schema constructivă a unui electrod membrană .
1.-corpul electrodului, realizat din sticlă sau material plastic;
2.- membrana ;
3.- electrod de referinţă intern, cu rol de preluare a potenţialului;
4.- soluţie internă ;
5.- soluţie externă;

Natura membranei permite clasificarea E.M. în :

1. E.M. solizi
   - cu membrană de sticlă
   - cu membrană precipitat → monocristal; → cristale comprimate; → cristale incorporate într-o matr[ice] inertă

2. E.M. lichizi

Deşi se cunoaşte un număr impresionant de electrozi membrană (tabelul 11.1.), mecanismul lor de funcţionare nu este pe deplin cunoscut şi nu s-a putut elabora o teorie unitară privind apariţia potenţialului de membrană .

Două procese sînt unanim acceptate şi verificate experimental pentru toate tipurile de membrane :

1. echilibrul de schimb ionic între stratul superficial al membranei şi soluţia cu care vine în contact ;

2. conductibilitatea electrică a membranei

Un electrod membrană poate fi reprezentat schematic prin lanţul electrochimic :

Electrod de referinţă intern	Soluţia apoasă a ionului i (concentraţie fixă)	Membrana	Soluţia apoasă a ionului i (concentraţie variabilă)
	Faza 3	Faza 2	Faza 1

Potenţialul acestui electrod este exprimat de o relaţie de tip Nernst :

$$E_m = E_m^o + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_{i\,(1)}}{a_{i\,(3)}}$$

Considerînd constantă concentraţia ionului i în soluţia internă - faza 3 - relaţia devine :

$$E_m = E_m^{o'} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i$$

unde $E_m^{o'}$ este constanta electrodului şi reprezintă suma tuturor potenţialelor care apar de-a lungul lanţului electrochimic , exceptînd interfaţa membrană - soluţie de analizat. z_i este sarcina ionului .

<u>Tabelul 11.1.</u> Electrozi cu membrană solidă şi principalele lor caracteristici

Specia ionică detectată	Tipul de membrană Compoziţia membranei	Domeniul de concentraţie ($mol.dm^{-3}$)	Domeniul de pH	Interferenţe
F^-	Monocristal LaF_3	$1 - 10^{-6}$	0 - 11	HO^-
I^-	Cristalină omogenă	$1 - 5.10^{-8}$	0 - 14	S^{-2}
Br^-	Cristalină omogenă	$1 - 5.10^{-6}$	0 - 14	S^{-2}
S^{-2}	Cristalină omogenă Ag_2S	$1 - 10^{-7}$	0 - 13	-
CN^-	Cristalină omogenă $Ag_2S+AgCN$	$10^{-2} - 10^{-6}$	3 - 14	S^{-2}
Ag^+	Cristalină omogenă(Ag_2S)	$1 - 10^{-7}$	0 - 14	Hg^{2+}
Cu^{2+}	Cristalină omogenă Ag_2S+CuS	$1 - 10^{-7}$	0 - 14	Ag^+, Hg^{2+}
Cd^{2+}	Cristalină omogenă Ag_2S+CdS	$1 - 10^{-7}$	1 - 14	Ag^+, Hg^{2+}, Cu^{2+}
Pb^{2+}	Cristalină omogenă Ag_2S+PbS	$1 - 10^{-7}$	2 - 14	Ag^+, Hg^{2+}, Cu^{2+}

Tabelul 11.2. Electrozi cu membrană lichidă

Specia ionică detectată	Membrana
NO_3^-	cristal violet , violet de genţiana sau bromură de tetrafenilfosfoniu în nitrobenzen sau în tetracloretan
ClO_4^-	albastru de metilen în nitrobenzen
CrO_4^{2-}	cristal violet în nitrobenzen
Li^+	n - decanol
Cu^{2+}	difeniltiocarbazidă în cloroform
Ni^{2+}	$[Et_4N]_2[NiL_2]$ · în nitrobenzen, unde L = 5,6 ditiobenzo-8,6-ditiobenzo-7,8-fenazină
picrat	picrat de tetrapentilamoniu în 2-nitrotoluen
acetat	acetat de metiltricaprilamoniu în 1-decanol
Vitamina B_1 (tiamina)	tetrafenilborat-tiamină în 1,2-dicloretan sau nitrobenzen

11.8.1. Electrodul de sticlă

Electrodul de sticlă face parte din clasa electrozilor membrană, utilizarea lui bazîndu-se pe apariţia unui potenţial de membrană. Construcţia lui este prezentată în figura 11.1o.

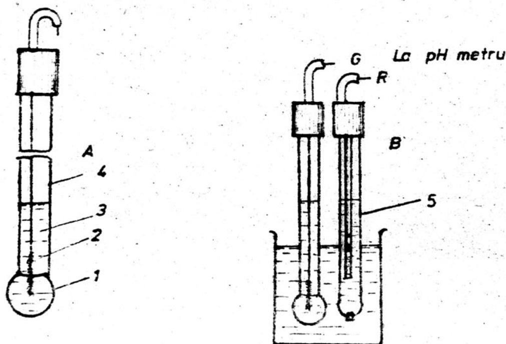


Figura 11.1o

A. Electrodul de sticlă

1.- membrană de sticlă ; 2.- electrod de referinţă intern ; 3.- soluţie de electrolit ;4.-tub de sticlă.

B. Celula potenţiometrică cu electrod indicator tip membrană de sticlă.

5.- electrod de referinţă extern

O sferă cu diametru mic, subţire de aproximativ o,1 mm confecţionată dintr-o sticlă specială reprezintă membrana , care este fixată la capătul inferior al unui tub de sticlă inactiv electrochimic. Sfera este plină cu o soluţie de electrolit, soluţie tampon sau soluţie diluată de HCl .

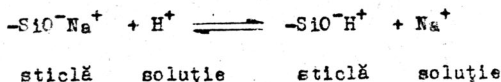
Un electrod de referinţă intern are rolul de a prelua potenţialul generat la introducerea electrodului în soluţia de analizat .

Apariţia potenţialului de membrană poate fi explicată doar prin cunoaşterea exactă a constituţiei şi structurii sticlei. Ea este alcătuită în principal din SiO_2 şi Na_2O,CaO şi o cantitate nesemnificativă de oxizi metalici. Atomii de siliciu şi oxigen, legaţi covalent, formează scheletul rigid al reţelei. Cationii metalelor alcaline sau alcalino - pămîntoase sînt menţinuţi prin forţe de valenţă secundară

în golurile rețelei rigide. Membrana devine activă după o etapă de condiționare - păstrarea în apă timp de cîteva zile - cînd are loc formarea straturilor superficiale hidratate .

Este astăzi unanim acceptat că higroscopicitatea sticlei alături de rezistența sa electrică și durabilitatea în timp constituie factorii de performanță ai membranelor .

Pe măsura hidratării fiecăruia din straturile exterioare ale sticlei, la scheletul silicatic apar zone încărcate negativ și , de asemenea , cationi de sodiu (și un număr neînsemnat de ioni de hidrogen) care pot , relativ liber , să se deplaseze în stratul hidratat și să participe la procesul de schimb cu ionii de hidrogen din soluțiile exterioare :



$$-SiO^-Na^+ + H^+ \rightleftharpoons -SiO^-H^+ + Na^+$$

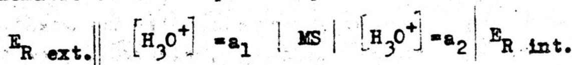
sticlă soluție sticlă soluție

Suprafața exterioară a sticlei, care participă efectiv la măsurarea pH-ului poate fi socotită un schimbător de ioni cu o sensibil mai mare afinitate față de H^+, decît față de Na^+ sau alți cationi.

După această etapă, cînd suprafața exterioară a membranei este hidratată și stratul schimbător de ioni exterior se află cu precădere în forma hidrogen , electrodul poate fi considerat pregătit pentru utilizare .

Atunci cînd este introdus în soluția de analizat , la suprafața sa exterioară se stabilește rapid un potențial a cărei valoare depinde de concentrația ionilor H^+ din soluție .

Schematic celula se poate reprezenta :



$$E_{R\ ext.} \Big\| \ [H_3O^+] = a_1 \ \Big| \ MS \ \Big| \ [H_3O^+] = a_2 \ \Big| \ E_{R\ int.}$$

a_1 = activitatea ionilor de H^+ ce se măsoară ;
a_2 = activitatea ionilor de H^+ din interiorul electrodului de sticlă .

$$E_s = K + 0{,}059 \lg \frac{a_1}{a_2}$$

în care $K = E_{R\ int.} - E_{R\ ext.} + E_j$

unde E_j = potențialul de joncțiune sau difuzie .

Activitatea a_2 se menține constantă și se poate introduce în constanta K

$$E = K_1 + 0{,}059 \lg a_1 \quad \text{sau}$$

$$E' = Q_1 - 0{,}059\ pH$$

In timpul măsurării $E_{calomel}$, $E_{Ag\ AgCl}$ și E_j se mențin constanți , potențialul fiind funcție de a_1 și sensibilitatea membranei .

Caracteristicile membranelor de sticlă

Cele mai sensibile la măsurarea pH-ului sînt membranele de sticlă ce prezintă compoziția :

72 % Na_2O ; 1 % CaO ; 72 % SiO_2

Aceste sticle se numesc industrial Schott și Corning .

Membranele de sticlă trebuie să prezinte următoarele proprietăți :

- sensibilitate la variația pH-ului ;
- rezistență electrică convenabilă ;
- higroscopicitate mare ;
- rezistență mecanică bună ;
- durabilitate în timp ;
- reproductibilitate .

Erori ce apar la măsurarea cu ajutorul membranelor de sticlă

Dependența liniară între f.e.m. și pH se respectă pentru electrozii de sticlă obișnuiți în domeniul de pH = 1 - 1o (figura 11.11.) ; electrozii confecționați din sticlă specială , cu ioni de litiu , pot funcționa normal pînă la pH = 13 .

Abaterea de la liniaritate în domeniul puternic alcalin se numește " eroarea alcalină " și poate fi ușor explicată prin existența în structura sticlei a ionilor alcalini

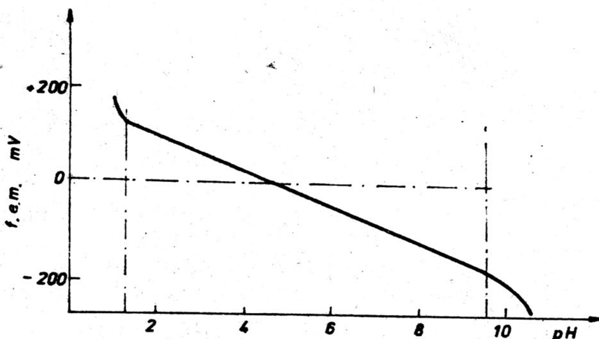


Figura 11.11.

sau alcalino-pămînteşi. Ea conduce la valori de f.e.m. mai mici decît valoarea adevărată .

" Erearea de aciditate " este abaterea de la liniaritate la pH < 1 şi este mult mai puţin semnificativă în comparaţie cu eroarea alcalină.

Măsurătorile cu ajutorul electrodului de sticlă pot fi influenţate şi de apariţia potenţialului de asimetrie .

Dacă pe ambele feţe ale membranei se găsesc soluţii identice şi electrozi de comparaţie identici, diferenţa între cele două potenţiale ar trebui să fie egală cu zero . In realitate $E_1 - E_2 \neq 0$, datorită apariţiei potenţialului de asimetrie. Acest potenţial se modifică în timp şi apare datorită îmbătrînirii diferenţiate a celor două interfeţe ale membranei (interioară şi exterioară) . Pentru înlăturarea lui se face o calibrare periodică a electrodului cu o soluţie de pH cunoscut .

II.9. Potenţiometria directă. pX-metria

In determinările potenţiometrice directe, concentraţia speciei analizate, X, este calculată din valoarea potenţialului unui electrod reversibil în raport cu această specie, electrod indicator X-selectiv.

In principiu, dacă pentru specia de analizat X există un electrod indicator, pentru care se poate scrie:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg[X]f_X$$

măsurînd potenţialul E şi cunoscînd valoarea constantei E° şi factorul de activitate f_X se poate calcula concentraţia speciei X. Potenţialul E se obţine măsurînd experimental f.e.m. a celulei potenţiometrice şi cunoscînd potenţialul electrodului de referinţă, dar şi potenţialele de difuzie, E_j, care apar la joncţiunile lichid-lichid: $E = E_I + E_R + E_j$

In practică, determinarea directă a concentraţiei este o operaţie dificilă, în primul rînd pentru faptul că nu există o metodă sigură de determinare sau de eliminare a potenţialelor de difuzie. De asemenea, sînt dificil de determinat şi cunoscut valorile coeficienţilor de activitate. Aceste dificultăţi motivează introducerea unor scări convenţionale de pX, în care valorile pX sînt stabilite cu soluţii standard.

11.9.1. Determinarea potenţiometrică directă a pH-ului. pH-metria

Noţiunea de pH, folosită pentru a caracteriza concentraţia ionilor de hidrogen în soluţii apoase, a fost introdusă de Sørensen:

$$pH = -\lg a_{H^+} = -\lg[H^+].f_{H^+}$$

Deoarece, în mod obişnuit, coeficienţii de activitate individuali nu pot fi determinaţi, pH-ul este definit în funcţie de coeficientul mediu de activitate al electrolitului, $f_{\pm}$:

$$pH = -\lg[H^+]f_{\pm}$$

Pentru determinarea pH-ului se foloseşte o celulă electro-

chimică, alcătuită dintr-un electrod indicator H^+-selectiv și un electrod de referință. Poate fi folosit oricare din electrozii H^+-selectivi menționați, dar ultimile generații de pH-metre apelează, aproape în exclusivitate, la electrodul de sticlă. Teoretic din tensiunea electrometoare a celulei:

$$E_{ref.\ ext.} \left\| \left[H_3O^+\right] = a_1 \;\middle|\; \text{Membrană sticlă} \;\middle|\; \left[H_3O^+\right] = a_2;\ \left[Cl^-\right],\ AgCl_{sat} / Ag \right.$$

Electrod ref. interior

Electrod de sticlă

$$E = E^{o'} + \sum e_{jk}(\mu_k, a_{H^+}) + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

Pentru determinarea activității ionului H^+, practic potențialele de joncțiune nu pot fi nici determinate și nici calculate, se recurge la măsurarea electrometrică a pH-ului în mod comparativ, analizîndu-se cu aceeași celulă o soluție tampon cu pH cunoscut (pHe) și apoi soluția cu pH necunoscut (pHx). Prima parte a operației este de fapt o etalonare a celulei, mai precis o măsurare a potențialului standard al celulei ($E^{o'}$ + ej). La această etalonare a celulei potențialul standard se consideră invariabil. Pentru a evita eventualele erori, provenite din modificarea în timp a potențialului standard, operația de etalonare se repetă înaintea fiecărei serii de determinări. In felul acesta, prin metoda de măsurare se definește o valoare pH convențională:

$$pH_x = pH_e + \frac{E_x - E_e}{2,303RT/F}$$

unde E_x și E_e sînt tensiunile electrometoare ale celulei pentru soluția de cercetat x și pentru soluția etalon. Se poate considera că valoarea pH este o măsură suficient de precisă pentru a_{H^+}, atunci cînd, cu ajutorul aceleiași celule electrochimice, se compară soluții cu o tărie ionică mare și constantă. In acest caz potențialele de difuzie și coeficientul de activitate rămîn practic constanți.

Alegerea aparaturii necesare măsurării tensiunii electtrometoare este legată de rezistența interioară a celulelor de pH utilizate. Celulele formate dintr-un electrod de referință și un electrod de hidrogen, de tipul electrod de chinhidronă au o rezistență interioară care nu depășește, de obicei, valoarea

$10^4 \Omega$. Tensiunea electrometoare a acestor celule poate fi măsurată cu ajutorul potenţiometrelor obişnuite cu rezistenţă mică.

In cazul utilizării electrodului de sticlă, rezistenţa celulei de pH depăşeşte, de obicei, valoarea de $M\Omega$. Pentru o măsurare exactă a tensiunii, curenţii foarte slabi care străbat astfel de celule trebuie să fie amplificaţi. In acest scop au fost construite numeroase tipuri de instrumente numite "pH-metre".

Cele mai noi tipuri "pH-metrele cu deviaţie" sînt voltmetre electronice care permit determinarea directă a tensiunii electromotoare şi deci a pH-ului, prin citirea indicaţiilor instrumentului de măsură. Se numesc şi pH-metre cu citire directă.

Dintre pH-metrele cele mai des utilizate amintim: pH-metrul MV; pH-metrul Radelkis; pH-metrul Radiometer; pH-metrul romînesc tip pH- 100.

11.9.2. Măsurarea practică a pH-ului

Celula electrochimică poate avea forme diferite (fig.11.13).

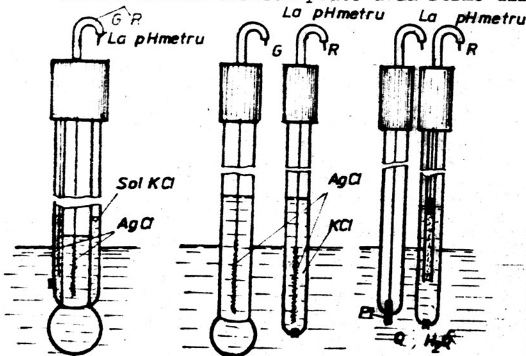


Fig. 11.13. Celulă de măsurare a pH-ului.

Intre cei doi electrozi se conectează instrumentul de măsură - pH-metru- un milivolmetru electronic, pe a cărui cadran sînt, de obicei, două scări, una de potenţial (mV) şi una de pH.

Măsurarea se efectuează prin etalonarea pH-metrului cu cîteva soluţii tampon standard (minimum două soluţii), reglîndu-se aparatul astfel încît acul indicator al acestuia să arate pentru fiecare soluţie valoarea pH cunoscută. După in troducerea în celulă a soluţiei de analizat, se citeşte direct pe scara aparatului, valoarea pH-ului necunoscut.

Modul de lucru

- Se aduce pH-metrul în stare de funcţionare, prin conectarea la reţea şi se aşteaptă cîteva minute, pentru ca aparatul să intre în regim normal de lucru (vezi instrucţiunile de folosire a aparatului);
- Se spală celula şi electrozii de trei ori cu apă distilată şi se usucă apoi cu hîrtie de filtru;
- Se introduce în celulă o soluţie tampon etalon cu un pH cît mai apropiat de valoarea pH-ului soluţiei necunoscute. Temperatura acestei soluţii se controlează şi se aduce la valoarea la care se vor efectua măsurătorile. Se fixează butonul compensatorului de temperatură la valoarea respectivă şi se introduc electrozii în celulă, făcînd totodată legăturile la pH-metru;
- După ce se aşteaptă un timp necesar, pentru ca electrozii să ajungă la temperatura soluţiei tampon din celulă se aduce pH-metrul în stare de funcţionare şi cu ajutorul butonului de reglare se aduce acul instrumentului la valoarea corespunzătoare pH-ului soluţiei tampon utilizate. Se repetă această operaţie cu noi porţiuni din soluţia tampon, pînă cînd două citiri succesive diferă între ele cu mai puţin decît ± 0,02 unităţi de pH;
- Se spală din nou celula şi electrozii de trei ori cu apă distilată şi se introduce în celulă o a doua soluţie tampon etalon, diferită de prima şi se citeşte pH-ul indicat de acul instrumentului, fără a schimba poziţia butonului de reglare. Se reînnoieşte de cîteva ori soluţia tampon din celulă, pînă cînd două citiri consecutive nu mai diferă între ele cu mai mult decît ±0,02 unităţi de pH. Dacă acul instrumentului nu indică valoarea pH-ului celei de-a doua soluţie tampon, acesta este adus la valoarea reală cu ajutorul butonului marcat "Funcţia de electrod" La aparatele la care nu se poate face această a doua etalonare, se consideră suficient de precis cazul în care acul instrumentului se apropie de valoarea pH-ului indicat cu o eroare de max. ±0,4 unităţi de pH. Etalonarea trebuie repetată la intervale de timp oarecare, mai ales în primele 10-20 zile de la punerea în funcţiune a electrodului de sticlă;
- Se spală din nou celula şi electrozii, se usucă şi în celulă se introduce soluţia de analizat, citindu-se valoarea pH-ului indicată de instrument. Se înlocuieşte soluţia din celulă cu noi porţiuni din aceeaşi soluţie, pînă cînd două citiri consecutive indică aceeaşi valoare cu o precizie de ± 0,0[illegible] unităţi

de pH.

11.9.3. Progrese recente în tehnica măsurării pH-ului

Recentele realizări ale tehnologiilor de obținere a pH-metrelor conduc la două efecte majore:

1. Posibilitatea de a măsura pH-ul folosind aparate mici, de mare precizie, posibil de utilizat și în afara laboratorului.

2. Posibilitatea de a efectua măsurători într-o mare varietate de probe, direct în unități de concentrație, fără a mai fi necesară manipularea manuală a datelor.

Sînt, din ce în ce mai cunoscute, pH-metre și analizoare ionice tip creion și de buzunar.

11.9.4. Determinarea potențiometrică directă a concentrației ionului fenolat

Electrozii membrană ion-selectivi au pătruns în analiza organică relativ recent. Această rămînere în urmă față de domeniul anorganic este aproape generală și poate fi explicată, mai ales, prin complexitatea sistemelor organice și prin dificultatea elaborării unor metode de analiză, selectiv funcționale în amestecul unor substanțe cu structuri și caracteristici fizico-chimice apropiate.

Intr-o primă etapă, electrozi selectivi față de diferiți ioni anorganici au fost folosiți la determinarea respectivilor ioni existenți în structura unor substanțe organice sau rezultați în urma unor modificări chimice ale acestora. Ulterior au fost realizați electrozi pentru substanța organică, ea însăși.

Electrodul cu membrană lichidă fenolat selectiv

Electrodul fenolat-selectiv, reprezentat schematic în fig.11.14. este realizat pe baza unei soluții originale, elaborate în cadrul colectivului de Chimie Analitică din Iași.

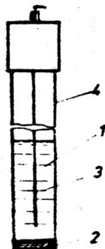


Fig.11.14. Electrod fenolat selectiv.

Membrana lichidă, principala sa componentă este soluția în nitrobenzen a perechii de ioni cristal-violet-fenol. Drept suport al membranei se folosește cărbunele grafitat de calitate spectrală, prins la partea inferioară a unui tub de teflon. Membrana lichidă preia în cadrul soluției contructive adoptate și funcțiile soluției

interioare. Potenţialul electric generat la interfaţa membrană lichidă - soluţia de analizat este preluat şi transmis în circuitul electric cu un contact de oţel inoxidabil. Potenţialul de electrod este măsurat la un milivoltmetru electronic faţă de un electrod de referinţă, tip electrod saturat de calomel. Dependenţa dintre tensiunea electromotoare a celulei electrochimice astfel realizate şi activitatea ionului fenolat este exprimată prin relaţia:

$$E = \text{constant} - \frac{RT}{F} \ln a_{fenolat}$$

Determinarea potenţiometrică directă a concentraţiei ionului fenolat. Metoda directă cu adaos de soluţie etalon.

Varianta potenţiometrică cu adaos de soluţie etalon, conduce la rezultate de precizie superioară. Metoda constă în determinarea tensiunii electromotoare, E_1, într-un volum bine determinat de soluţie de analizat, V_1, în care concentraţia totală a ionului de determinat este C_1:

$$E_1 = E_e \pm S \log C_1 \quad ; \quad S = \frac{2{,}303\ RT}{Z_i F}$$

După adăugarea unui mic volum de soluţie etalon, V_e, a cărei concentraţie este C_e (se recomandă ca $C_e \sim 100C_1$), se realizează o nouă determinare de tensiune electromotoare, E_2:

$$E_2 = E_e \pm S \log \frac{V_1C_1 + V_eC_e}{V_1 + V_e}$$

Din diferenţa:

$$E = E_2 - E_1 = \pm S \log \frac{V_1C_1 + V_eC_e}{C_1(V_1 + V_2)}$$

se poate determina concentraţia probei necunoscute, conform relaţiei:

$$C_1 = \frac{C_e}{10^{\pm \Delta E/S} (1 + \frac{V_1}{V_e}) - \frac{V_1}{V_e}}$$

Semnul $\pm$ se referă la determinarea speciilor cationice, respectiv anionice.

11.9.5. **Analiza potenţiometrică directă a microprobelor. Determinarea concentraţiei ionului clorură**

In analizele potenţiometrică obişnuite, volumul soluţiei de analizat, impus de geometria celulei şi a celor doi electrozi, trebuie să fie cel puţin de ordinul mililitrilor. In unele domenii de aplicare a metodei, aşa cum sînt: biologie, medicină, controlul medicamentelor, alimentaţie etc., determinarea potenţiometrică trebuie realizată într-un volum mult mai mic. S-au confecţionat în acest scop electrozi cu geometrii adecvate, tip microelectrod.

O celulă potenţiometrică de acest tip foloseşte pClormetrul RADELKIS OP-261, care poate realiza determinări de mare precizie în volume care nu depăşeşte 70-100 ml.

Schema bloc a aparatului este reprezentată în fig.11.15.

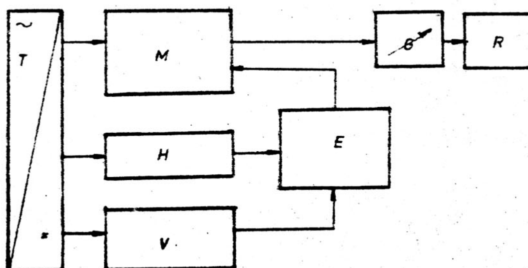


Fig.11.15. Schema bloc a pClor-metrului RADELKIS OP-216
T-bloc de alimentare de la reţea; V-pompă de vid; H-termostat; M-sistem de măsură; E-electrozi; G-aparat indicator; R-cuplaj pentru aparatul înregistrator (teleimprimator).

Electrodul indicator este de tip microcapilar, realizat pe cale electrolitică.

Fenomenele care au loc la interfaţă, atunci cînd este introdus în soluţia ce conţine ionii clorură, determină apariţia unui potenţial de electrod a cărei expresie este:

$$E = E^0 + \frac{RT}{ZF} \ln a$$

E^0-constanta electrodului; Z-sarcina ionului clorură; a-activitatea ionilor clorură în stratul de soluţie, aflat în imediata vecinătate a suprafeţei electrodului (ion g/l).

Obişnuit, dependenţa liniară între potenţialul de electrod şi activitatea ionului se respectă în domeniul $10-10^{-4}$ iong/l. La valori mai mici ale activităţii apar abateri, datorate solubilizării clorurii de argint ce intră în alcătuirea membranei.

Deoarece potenţialul electrodului nu poate fi măsurat direct, celula conţine şi un electrod de referinţă, tip electrod de calomel cu dublă joncţiune, realizat astfel pentru a preîntîmpina pătrunderea ionilor clorură din soluţia de analizat în lanţul său electrochimic, deci pentru a-i asigura constanţa potenţialului în timpul determinărilor (fig.11.16)

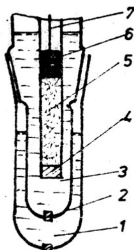


Fig.11.16. Schema electrodului de calomel cu dublă joncţiune.

1-spaţiu exterior pentru soluţie tampon (KNO_3 1M); 2-filtru ceramic ce asigură contactul ionic între soluţia exterioară şi soluţia interioară; 3-spaţiu interior, conţinînd soluţie saturată de KCl; 4-filtru ceramic ce asigură contactul ionic între electrodul propriu-zis şi soluţia interioară; 5-calomel; 6-mercur; 7-contact electric-fir de platină.

Potenţialul unui astfel de electrod depinde numai de temperatură. Soluţiile sînt introduse în celula electrodului indicator cu ajutorul unui sistem de absorbţie, acţionat de o pompă de vid. Umplerea corectă (fără bule de aer) a celulei şi a traseelor de legătură se urmăreşte vizual printr-o fereastră practicată în corpul aparatului. Circuitul celulei de măsură se închide prin intermediul capilarei a, plină cu soluţia de analizat, la introducerea acesteia în spaţiul exterior al electrodului de calomel.

Tensiunea electromotoare a celulei astfel realizate are valoarea:

$$E = \text{constant} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl} = \text{constant} + \frac{RT}{F} pCl$$

Deoarece tensiunea electromotoare E, este o funcţie liniară de valoarea pCl, aparatul este prevăzut cu o scală liniară de pCl, alături de o alta, în unităţi de iong Cl^-/l.

Determinarea constă în citirea directă a valorii pCl pe

scala corespunzătoare a instrumentului de măsură, după o anterioară etalonare a aparatului. Pentru etalonare se folosesc soluţii cu activitate cunoscută a ionului clorură şi care au aceeaşi tărie ionică. In soluţii de tărie ionică constantă, coeficienţii de activitate sînt identici.

Modul de lucru. Inainte de folosire aparatul trebuie pregătit pentru determinare. In acest scop se absoarbe prin celulă aproximativ 0,5 cm^3 soluţie KCl 10^{-1}M şi apoi apă distilată. Se fixează temperatura de lucru, aleasă în funcţie de natura probelor de analizat.:

- probe anorganice 20-25°C; lapte- 25°C; sînge-37°C.

Pentru etalonare sînt necesare două soluţii ale ionului clorură ale căror concentraţie diferă cu aproximativ un ordin de mărime. Atunci cînd există informaţii privind concentraţia aproximativă a soluţiei de analizat, se recomandă ca una din soluţiile etalon să aibă concentraţia cît mai apropiată de aceasta. In cazul în care nu există nici o informaţie despre concentraţia probei necunoscute, etalonarea se face cu soluţii în care concentraţia ionului clorură este mai mare de 10^{-3}M.

Se aspiră prima soluţie de etalonare în celulă, se conectează aparatul de măsură şi cu ajutorul butoanelor de reglare grosieră şi fină se aduce acul indicator la valoarea prescrisă. Se spală celula prin aspirare de apă distilată şi se introduce o a doua soluţie de etalonare. Dacă acul indicator nu indică valoarea pCl cunoscută, se acţionează butonul de reglare notat "SLOPE".

Trebuie subliniat faptul că aparatul nu indică imediat tensiunea de echilibru, timpul de răspuns fiind mai lung sau mai scurt în funcţie de caracteristicile probei analizate. Timpul de răspuns este scurt (aprox.30 secunde) atunci cînd:

- concentraţia ionilor clorură este mare (mai mare de 10^{-3}M);
- tăria ionică a soluţiei este mare;
- temperatura probei nu diferă mult de temperatura de termostatare a aparatului.

După cea de-a doua etalonare, aparatul se spală din nou cu apă distilată, după care se introduce proba necunsocută.

La atingerea echilibrului, se citeşte pe una din cele două scări valoarea pCl sau concentraţia în iong Cl^-/l.

Din valoarea pCl concentrația se determină cu ajutorul relației: $pCl = -\log a_{Cl^-} = -\log f_{\pm}[Cl^-]$

unde $f_{\pm}$ este factorul mediu de activitate al soluției. Factorul mediu de activitate se poate calcula aproximativ dacă se cunoaște tăria ionică a soluției, J :

$$J = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} C_i\, Z_i^2$$

unde C_i este concentrația fiecărei specii ionice, cationi sau anioni din soluție, iong/l; Z_i- sarcina fiecărei specii ionice

Factorul mediu de activitate se calculează cu relația:

$$\lg f_{\pm} = -0{,}5093 .\ Z_K . Z_{Cl} .\sqrt{J}$$

unde Z_K este sarcina contraionului.

Pentru ionul clorură s-au construit diagrame din care pot fi determinați coeficienții de activitate ai soluțiilor (NaCl sau KCl) în funcție de concentrația Cl^- sau pCl (fig. 11.17)

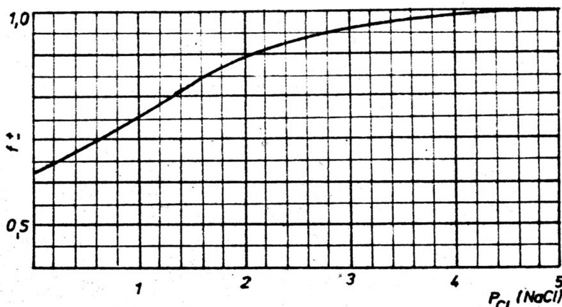
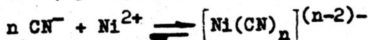


Fig.11.17.

11.9.6. <u>Determinarea potențiometrică indirectă a concentrației ionilor Ni^{2+}, folosind electrodul CN^--selectiv</u>

Metoda se bazează pe proprietatea ionului Ni^{2+} de a forma, în prezența ionilor CN^-, complecși de tipul $Ni(CN)_n^{(n-2)-}$, caracterizați printr-o foarte mare stabilitate.

Dacă într-o soluție a ionului CN^- se introduc cantități variabile de Ni^{2+}, poziția echilibrului:



$$n\ CN^- + Ni^{2+} \rightleftharpoons [Ni(CN)_n]^{(n-2)-}$$

şi deci concentraţia ionului CN^-, rămas liber în sistem după stabilirea echilibrului, va depinde de concentraţia totală a Ni^{2+} conform relaţiilor:

$$[CN^-]_e = [CN^-]_o - n\left[[Ni(CN)_n]^{(n-2)-}\right]_e$$

unde: CN_o reprezintă concentraţia iniţială a ionului cianură

$[Ni(CN)_n^{(n-2)-}]_e$ şi $[CN^-]_e$ reprezintă concentraţia combinaţiei complexe respectiv a ionului cianură în momentul echilibrului;

n este numărul grupărilor CN^- în complexul format

In soluţiile puternic alcaline, pentru care se respectă condiţia: $[CN^-]_o > 4[Ni^{2+}]_o$, singura combinaţie complexă formată este $Ni(CN)_4^{2-}$. Datorită marii sale stabilităţi:

$$K_s = \frac{\left[[Ni^{2+}(CN^-)_4]^{2-}\right]}{[Ni^{2+}][CN^-]^4} = 1.10^{22}$$; se poate admite:

$$[Ni^{2+}]_o = \left[[Ni(CN)_4]^{2-}\right]$$

concentraţia ionului CN^- la echilibru devenind:

$$[CN^-]_e = [CN^-]_o - 4[Ni^{2+}]_e$$

<u>Electrodul membrană cianură-selectiv</u> face parte din categoria electrozilor cu membrană solidă eterogenă. Membrana se obţine prin pastilare sub presiune a unui amestec de Ag_2S şi AgCN. Potenţialul său depinde de concentraţia ionilor CN^- conform binecunoscutei relaţii Nernst:

$$E = E^o - \frac{RT}{F} \ln a_{CN^-}$$

Datorită proprietăţii lor de a reacţiona cu ionul Ag^+ şi de a forma precipitate mai stabile decît AgCN, ionii I^- şi mai ales S^{2-}, pot influenţa răspunsul electrodului cianură-selectiv.

Prin participarea la echilibrul de formare a combinaţiei complexe cianonichelice, ionul Ni^{2+} influenţează şi el răspunsul electrodului cianură-selectiv. In soluţii ce conţin ionii Ni^{2+} şi CN^-, atunci cînd este respectată condiţia $[CN^-]>4[Ni^{2+}]$ potenţialul electrodului devine:

$$E = E^o - \frac{RT}{F} \ln\left([CN]_o - 4[Ni]\right)$$

Pentru sisteme în care concentrația ionului CN^- este constantă, potențialul electrodului va depinde numai de concentrația Ni^{2+}

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{F} \ln[Ni^{2+}]$$

Determinarea concentrației ionului Ni^{2+}. Metoda curbei de etalonare. Determinările se realizează în celula electrochimică alcătuită din electrodul indicator cianură-selectiv tip Radelkis OP-CN-7112D și un electrod de referință, tip electrod saturat de calomel. Datorită rezistenței electrice mari, tensiunea electromotoare a celulei se va măsura cu un milivoltmetru electronic.

S-a verificat experimental că funcția de electrod, dependența dintre tensiunea electromotoare a celulei realizate, E și logaritmul cu semn schimbat al concentrației ionului Ni^{2+}, pNi este liniară în domeniul 2.10^{-5} - 4.10^{-3} mol/l.

Pentru a trasa curba de etalonare se prepară cel puțin cinci soluții cu pH-ul și concentrația ionului CN^- constante:

$$pH > 10; \quad [CN]_e = 2.10^{-3} \text{ ml/l}$$

în timp ce concentrația ionului Ni^{2+} variază în domeniul

$$2.10^{-5} - 4.10^{-4} \text{ ml/l}$$

Soluțiile etalon se introduc în celula electrochimică, în ordinea crescătoare a concentrației, înregistrîndu-se valoarea tensiunii lor electromotoare. Se reprezintă curba de etalonare E - pNi. Cu tensiunea electromotoare măsurată pentru soluția de analizat, prelucrată identic, se determină concentrația ionului Ni^{2+} după curba de etalonare.

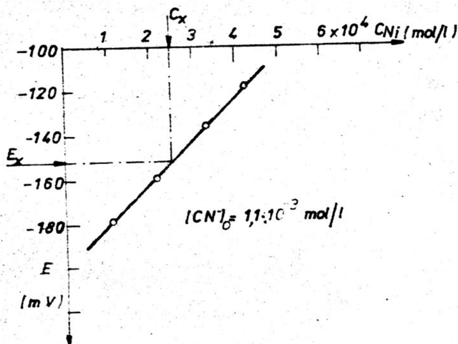


Fig. 11.18. Curba de etalonare a concentrației unei probe necunoscute.

11.10. TITRARI POTENTIOMETRICE

11.10.1. Curbe de titrare

Titrările potențiometrice urmăresc variația f.em. și nu valoarea ei absolută. Influența potențialelor de joncțiune și a coeficienților de activitate se poate neglija practic și în același timp metoda prezintă o specificitate mărită.

Titrarea potențiometrică are avantajul de a fi aplicabilă la soluții opalescente, fluorescente, opace sau pentru care nu există indicatori.

Reprezentarea potențialului celulei electrochimice funcție de volumul de titrant adăugat duce la obținerea curbei de titrare (în formă de S) cu punct de inflexiune (reprezentarea fiind a unei funcții logaritmice cu o variație treptată în decursul titrării și cu o schimbare bruscă în jurul punctului de echivalență).

Problema cea mai importantă în titrarea potențiometrică constă în stabilirea cu precizie a punctului de echivalență, operație care se poate efectua pe mai multe căi:

1. Metoda grafică. In acest caz pot fi mai multe variante:

a) Metode bazate pe determinarea punctului de inflexiune

La curbele la care saltul la punctul de echivalență este net această metodă este cea mai indicată și constă în stabilirea vizuală a punctului de inflexiune a curbei potențial-volum trasată pe baza potențialelor înregistrate în titrare folosind volume foarte mici de reactiv în apropierea echivalenței (fig.11.19.a)

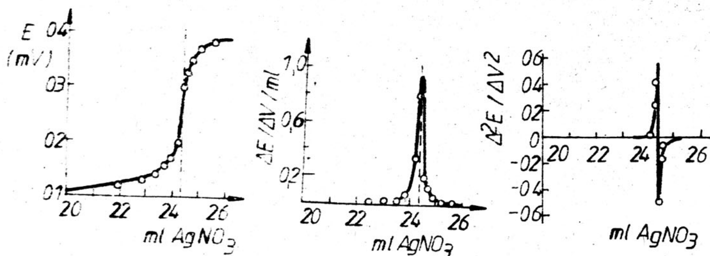


Fig.11.19.(a,b). Curbe de titrare potențiometrice

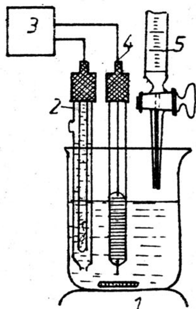


Figura 11.20. Instalație pentru titrare potențiometrică. 1-agitator magnetic, 2-electrod de calomel saturat; 3-potențiometru; 4-electrod indicator; 5-biuretă.

b) Metoda curbelor diferențiale

Diferitele metode mecanice propuse pentru evaluarea punctului de inflexiune nu au adus îmbunătățiri sensibile metodei vizuale. Mai utilă este trasarea derivatei întîi și a derivatei a doua (fig.11.19). In aceste cazuri volumul le echivalență se află la maximum derivatei întîi sau la trecerea prin zero a derivatei a doua.

Rezultatele sînt mult mai exacte atunci cînd derivarea se face automat, dată fiind efectuarea continuă a titrării.

In figura 11.20. este redată o instalație tipică de titrare potențiometrică. De obicei titrarea include măsurarea sau înregistrarea potențialului celulei (sau mărimea pH-ului) după fiecare adăugare de reactiv.

La început se adaugă volume mai mari de titrant, iar aproape de punctul de echivalență, volumele de titrant se micșorează.

2. Efectuarea operației de derivare se poate face și matematic fără a fi necesară o reprezentare grafică. Datele titrării se înscriu într-un tabel (tabelul 11.1) calculîndu-se apoi pentru fiecare increment de volum derivata întîi $\Delta E/\Delta V$ și a doua $\Delta^2 E/\Delta V^2$.

Punctul de inflexiune se află acolo unde derivata a doua trece prin zero.

Tabelul 11.1. Datele unei titrări potențiometrice în vecinătatea punctului de inflexiune

	Volum titrant (cm^3)	$E_{celulă}$ (mV)	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	$\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$
	9,50	382	70	
	9,60	389	80	
	9,70	397		
	9,80	406	90	
	9,85	415	180	
V_1	9,90	432	340	3200
V_e	9,95	466	680	6800
V_2	10,00	482	320	-7200
	10,05	493	220	- 200
	10,10	503	200	

Deoarece pentru efectuarea determinării s-au adăugat volume fixe punctul de inflexiune se poate găsi între două valori. Se observă în datele din tab.11.1 că derivata a doua își schimbă semnul între 9,90 și 9,95 cm^3. Aflarea exactă a punctului de inflexiune în acest caz se poate face prin interpolare, utilizînd ecuația din metoda Hahn-Weiller:

$$V_e = V_1 + (V_2 - V_1) \frac{\Delta_1^2 E}{\Delta_1^2 E + \Delta_2^2 E}$$

în care: V_1 și V_2 sînt volumele de titrant înainte și după punctul de echivalență,

$\Delta_1^2 E$ și $\Delta_2^2 E$ derivatele de ordinul doi corespunzătoare.

In cazul exemplului de mai sus (tab.11.1) punctul de inflexiune se află la:

$$V_e = 0,90 + 0,05 \frac{6800}{6800 + 7200} = 9,924\ cm^3$$

Punctul de inflexiune coincide cu punctul de echivalență numai în cazul curbelor de titrare simetrice, respectiv în cazul acelor titrări în care reactanții se combină în raportul 1:1.

In celelalte cazuri curbele de titrare sînt asimetrice și punctul de echivalență nu corespunde cu punctul de inflexiune. Erorile care apar din cauza asimetriei reacțiilor utilizate în

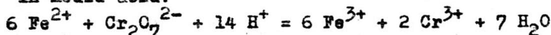
titrare sînt de ordinul 0,01 - 0,1 % deci suficient de mici pentru a nu deranja în majoritatea determinărilor. Dacă este necesară exactitate deosebită a titrărilor se pot face corecțiile necesare utilizînd fie titrarea unor standarde fie pornind de la considerente teoretice.

11.10.2. Titrări potențiometrice cu electrozi redox

Determinarea Fe(II) prin titrare potențiometrică cu o soluție de $K_2Cr_2O_7$

Principiul metodei

In titrările potențiometrice bazate pe reacții redox se urmărește variația potențialului unui electrod indicator capabil să sesizeze schimbul electronic ce are loc în decursul reacției redox. Un astfel de electrod este electrodul de platină. Potențialul său de electrod în decursul titrării potențiometrice bazate pe reacția de oxido-reducere dintre Fe^{2+} și anionul $Cr_2O_7^{2-}$ în mediu acid:



$$6\ Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ = 6\ Fe^{3+} + 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$$

depinde, înainte de echivalență, de caracteristicile cuplului redox Fe^{3+}/Fe^{2+}.

$$E = E^0_{Fe^{3+}} + 0{,}059\ \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

iar după echivalență de cele ale $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ / 2Cr^{3+}$

$$E = E^0_{Cr_2O_7^{2-}} - \frac{0{,}059 \cdot 14}{6}\ pH + \frac{0{,}059}{6}\ \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2}$$

La echivalență valoarea sa este dată de media potențialelor normale ale celor două cupluri:

$$E_e = \frac{E^0_{Fe^{3+}} + 6\ E^0_{Cr_2O_7^{2-}}}{7} + \frac{0{,}059}{7}\ \lg \frac{[H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

Curba fiind asimetrică punctul de echivalență se stabilește mult mai exact prin calcul decît prin metoda grafică de

găsire a punctului de inflexiune.

Aparatură și reactivi

Milivoltmetru electronic; agitator magnetic; electrod de referință; electrod indicator de platină; soluție titrată de $K_2Cr_2O_7$, 0,1 N; soluție de H_2SO_4 4N.

Modul de lucru

Proba de analizat conținînd 1-2 mvali se introduce într-un pahar de laborator (150 ml), se acidulează pînă la aproximativ 1-1,5 N și se diluează la cca 50 ml.

Se introduc electrozii în soluție, se conectează la dispozitivul potențiometric și se pune aparatul în stare de funcționare. Se încep măsurătorile tensiunii electromotoare în soluție sub continuă agitare. Soluția de bicromat se adaugă cîte 1 ml la început, apoi cîte 0,5 ml și în apropierea punctului de echivalență cîte 0,2 ml. Se citește valoarea tensiunii electromotoare după fiecare adaos. Pentru compararea rezultatelor se va efectua determinarea Fe^{2+} prin titrare cu $K_2Cr_2O_7$ în prezență de difenil amină ca indicator și H_3PO_4 pentru complexarea Fe^{3+}.

Se trasează curba de titrare potențiometrică și se determină volumul la echivalență.

Titrarea potențiometrică a aldehidei formice



Principiul metodei. Dozarea aldehidei formice se bazează pe reacția de oxidare a aldehidei formice cu iod în mediu alcalin conform reacției:

$$HCHO + I_2 + 3\ NaOH \longrightarrow HCOONa + 2\ NaI + 2\ H_2O$$

Pentru măsurarea potențialului se utilizează ca electrod indicator, electrodul de platină iar ca electrod de referință electrodul de calomel.

Aparatură și reactivi

- Potențiometru sau pHmetru
- HCHO soluție 0,1 N; NaOH 4N; HCl 4N; soluție I_2 0,1 N; $Na_2S_2O_3$ soluție 0,1 N,
- electrod de sticlă, electrod de calomel.

Modul de lucru. Din soluția 0,1 N de aldehidă formică (preparată din soluție de concentrație c % cu densitatea ρ)

se măsoară cu pipeta 5-10 ml, se adaugă 20-30 ml soluție I_2 3-5 ml soluție NaOH 4N, se diluează la aproximativ 70 ml și se lasă la întuneric 15 minute. Se adaugă apoi 5 ml HCl 4N, iodul rămas în exces se titrează cu $Na_2S_2O_3$ conform reacției:



$$I_2 + Na_2S_2O_3 \longrightarrow 2\ NaI + Na_2S_4O_6$$

(în mediu bazic iodul reacționează cu tiosulfatul formînd periodat care este oxidat de HCl și pune în libertate iod).

In apropierea punctului de echivalență (cînd saltul de potențial înregistrează valori apreciabile) volumul de soluție de $Na_2S_2O_3$ adăugat este necesar a fi cît mai mic (0,25-0,5 ml). Rezultatele se înregistrează într-un tabel de forma:

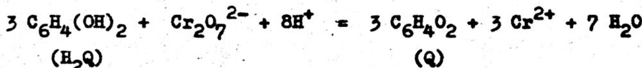
ml $Na_2S_2O_3$	
E (V)	

Se reprezintă grafic valorile E-V, $\Delta E/\Delta V$-V și $\Delta^2E/\Delta V^2$-V obținîndu-se volumul de $Na_2S_2O_3$ la echivalență care se compară cu valorile obținute prin calcul folosind metodele amintite anterior.

Determinarea hidrochinonei prin titrare potențiometrică cu o soluție de $K_2Cr_2O_7$

Principiul metodei

Titrarea potențiometrică a hidrochinonei (H$_2$Q) se bazează pe reacția de oxidare la chinonă de către bicromat în mediu acid, conform reacției:



$$3\ C_6H_4(OH)_2 + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ = 3\ C_6H_4O_2 + 3\ Cr^{2+} + 7\ H_2O$$

$$(H_2Q) \qquad\qquad\qquad\qquad (Q)$$

Electrodul indicator utilizat este electrodul de platină. Potențialul său de electrod este dependent înainte de echivalență de caracteristicile cuplului redox $Q + 2H^+/H_2Q$ și se calculează conform relației:

$$E = E^o_Q - 0{,}059\ pH + \frac{0{,}059}{2} lg \frac{[Q]}{[H_2Q]}$$

iar după echivalență de cele ale $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+/2Cr^{3+}$

$$E = E^o_{Cr_2O_7^{2-}} - \frac{0,059.14}{6} pH + \frac{0,059}{6} lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2}$$

Titrarea potențiometrică a H_2Q cu o soluție de bicromat este o titrare asimetrică. Deci punctul de echivalență nu se poate stabili pe curba E(mV) - V(ml) prin metoda grafică de găsire a punctului de echivalență.

Aparatură și reactivi

- Milivoltmetru electronic; agitator magnetic; electrod indicator de platină; electrod saturat de calomel,
- soluție titrată de $K_2Cr_2O_7$ 0,1 N; soluție de H_2SO_4 4N

Modul de lucru

Se cîntărește la balanța analitică o probă de hidrochinonă tehnică în jur de 1 g (M_{H_2Q} = 110,11) și se dizolvă în cca. 100 ml apă distilată prin încălzire ușoară. Se aduce soluția într-un balon cotat de 200 ml din care se iau pentru titrare probe în jur de 10 ml și se aduc în pahare de laborator de 150 ml. Se acidulează cu acid sulfuric 4N pînă la o concentrație de 1,5 N în acid și se diluează la 50 ml. Se încălzește la 40-60°C pe plita agitatorului.

Se introduc electrozii, se conectează la aparat și se încep măsurătorile tensiunii electromotoare după fiecare adăugare de reactiv (se adaugă la început cîte 1 ml soluție de bicromat, apoi cîte 0,5 ml și în apropierea echivalenței cîte 0,2 ml).

Pentru compararea rezultatelor se efectuează titrarea H_2Q cu soluție de $K_2Cr_2O_7$ în mediu acid (1,5 N în acid sulfuric) la 40-60°C în prezență de difenil amină ca indicator.

Se reprezintă grafic curba de titrare potențiometrică în coordonate E(mV) - V(ml) pentru a observa forma ei. Se trasează curba $\Delta E/\Delta V$ - V din al cărui maxim se determină V_e.

Prin metoda Hahn-Promner se calculează V_e și E_e.

Potențialul la echivalență se compară cu cel teoretic iar V_e se folosește pentru calculul conținutului procentual de H_2Q din probă.

11.10.3. Determinarea potențiometrică a unor substanțe cu caracter acid și bazic cu ajutorul electrodului cu membrană de sticlă (Titrarea pH-metrică

Majoritatea combinațiilor ce prezintă caracter acid sau bazic se pot determina prin titrare potențiometrică utilizînd ca electrod de măsură (indicator) electrodul cu membrană de sticlă. Aceste determinări se mai numesc și titrări pH-metrice. Forma curbelor de titrare se aseamănă cu forma teoretică a unei curbe potențiometrice (forma de S).

Metodele potențiometrice acido-bazice se pot utiliza pentru întreaga gamă de substanțe cu caracter acid sau bazic (acizi tari, slabi, poliprotici, baze tari și slabe, săruri cu hidroliză alcalină sau acidă) dar sînt comode pentru determinarea acizilor poliprotic bazelor polivalente, săruri ce aparțin unor acizi poliprotici amestecuri de acizi sau baze, deoarece pe curbele de titrare se poate deosebi variația pH-ului în funcție de diferite trepte.

Determinarea unui amestec de fosfat terțiar și secundar

Titrarea are drept scop determinarea concentrației fosfatului terțiar și secundar dintr-un amestec și se bazează pe variația potențialului de electrod (variația pH-ului) la adăugarea de reactiv titrant (soluție de HCl 0,1 N).

Cunoscînd concentrația soluției de HCl și prin determinarea volumelor la echivalență, se poate calcula concentrația fosfatului terțiar (PO_4^{3-}) și secundar (HPO_4^{2-}) la soluția inițială.

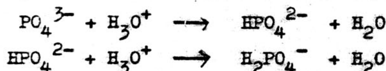
<u>Aparatură și reactivi</u>. pH-metru; electrod de sticlă; electrod de calomel; agitator magnetic; HCl soluție 0,1 N.

<u>Modul de lucru</u>. Se măsoară un volum V_1 din soluția care conține amestecul celor doi fosfați și se diluează la semn într-un balon cotat de volum v(ml). Din această soluție se măsoară cu o pipetă volumul de probă într-un pahar de aproximativ 100 ml. Proba se diluează cu un volum corespunzător de apă distilată.

Se introduce în soluție, agitatorul magnetic și cei doi

electrozi, de sticlă şi calomel, (după ce au fost spălaţi cu apă distilată). Electrozii se conectează la pH-metru care se cuplează la reţea şi se pune în funcţiune.

Se titrează amestecul de fosfaţi cu o soluţie titrată de HCl aprox. 0,1 N de concentraţie cunoscută sub agitare continuă.



$$PO_4^{3-} + H_3O^+ \longrightarrow HPO_4^{2-} + H_2O$$
$$HPO_4^{2-} + H_3O^+ \longrightarrow H_2PO_4^- + H_2O$$

Prima echivalenţă corespunde titrării fosfatului terţiar la cel secundar iar a doua echivalenţă corespunde titrării întregii cantităţi de fosfat secundar (atît a celei existente cît şi a celei provenite din fosfatul terţiar) la fosfat primar.

La început şi pe parcursul titrării soluţia titrantă de HCl se adaugă în volume mai mari de 0,5-1,0 ml iar în preajma celor două echivalenţe în volume mai mici de 0,2 ml. La fiecare adaos de titrant se citeşte la pH-metru, pH-ul soluţiei. In timpul titrării se constată o variaţie continuă a pH-ului dar cea mai mare variaţie sub formă de salt se constată în preajma celor două echivalenţe.

Se trasează curba de titrare potenţiometrică în sistemul de coordonate pH - V(ml). Se determină din grafic cele două volume de echivalenţă şi respectiv cele două pH-uri. Cunoscînd volumul de soluţie de HCl folosit la titrarea fosfatului secundar (corespunzător numai titrării fosfatului secundar, existent în probă) şi concentraţia soluţiei de HCl se calculează concentraţia fosfatului terţiar şi secundar din proba iniţială.

Din grafic se determină valoarea pK_{2a} de aciditate a acidului fosforic.

Pentru compararea rezultatelor din aceeaşi soluţie se va determina fosfatul terţiar şi secundar prin titrare cu soluţie de HCl în prezenţă de indicatori adecvaţi (se calculează pH-ul la echivalenţă şi pH pentru o eroare de ± 0,1 %.

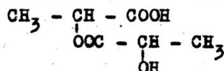
Determinarea acidului lactic

Generalităţi

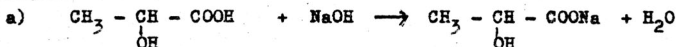
Acidul lactic este un acid de tărie mijlocie (K_a=1,14.10^{-4})

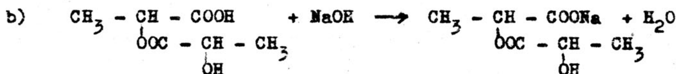
fiind un hidroxiacid : $CH_3 - CH(OH) - COOH$

Eliminarea apei din α-hidroxiacizi se produce deosebit de ușor, de aceea α-hidroxiacizii inferiori sînt greu de obținut în stare pură. Totodată, cu timpul acidul lactic se esterifică cu el însuși dînd acidul lactil-lactic:

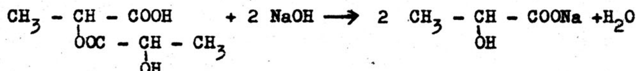


Pentru determinarea concentrației acidului lactic și respectiv a acidității acidului lactil-lactic se folosește titrarea potențiometrică cu soluție de NaOH 0,1 N cînd au loc următoarele reacții:

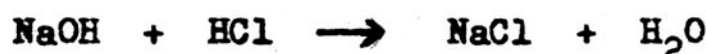




Pentru a determina concentrația totală a acidului lactic se adaugă un exces de NaOH 0,1 N unei probe identice cu cea titrată anterior, se fierbe 5-10 minute, timp în care are loc reacția de saponificare a esterului și se retitrează potențiometric excesul de NaOH cu HCl 0,1 N. Reacțiile care au loc sînt:



respectiv neutralizarea excesului de hidroxid:



Aparatură și reactivi

pH-metru; electrod de sticlă; electrod de calomel; agitator magnetic; NaOH soluție 0,1 N; HCl soluție 0,1 N; fenolftaleină.

Modul de lucru. Din soluția de acid lactic ce urmează a fi analizată se măsoară un volum care să conțină cca. 1-2 mval și se aduce în pahar de 100 ml. Se diluează proba cu un volum

corespunzător de apă şi se introduc cei doi electrozi (electrodul indicator de sticlă şi electrodul de calomel, de referinţă).

Se execută măsurătorile de pH după fiecare adăugare de reactiv titrant (NaOH soluţie 0,1 N).

Cantităţile de reactiv adăugate se vor micşora (0,5 ml) în jurul echivalenţei.

Echivalenţa corespunde titrării întregii cantităţi de acid lactic (a) şi acid lacticl-lactic (b) cu un volum V_1 de NaOH.

11.10.4. Determinări potenţiometrice prin reacţii de precipitare

Reacţiile de precipitare se pot utiliza pentru determinarea unei specii ionice pe cale potenţiometrică.

Ca electrozi indicatori se utilizează fie electrozi metalici de specia întîi (vezi 11.6.3), fie electrozi cu membrană solidă selectivi pentru o anumită specie (vezi 11.8). Ca electrod de referinţă se utilizează de obicei electrodul de calomel.

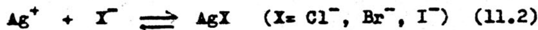
Titrarea potenţiometrică a ionilor halogenură cu ajutorul azotatului de argint

La titrarea potenţiometrică a unei soluţii de halogenură cu azotat de argint se măsoară tensiunea electromotoare E creată între electrodul indicator (EMIS sau argint) şi un electrod de calomel.

$$E_{măsurat} = E_{Ag} - E_{calomel} \qquad (11.1)$$

sau , $E_{măsurat} = E_{m} - E_{calomel}$

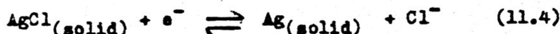
Reacţia de titrare va fi:



$$Ag^{+} + X^{-} \rightleftharpoons AgX \quad (X = Cl^{-}, Br^{-}, I^{-}) \qquad (11.2)$$

$$E_{Ag} = 0,222 - 0,059 \lg[X^{-}] \qquad (11.3)$$

unde 0,222 V reprezintă potenţialul standard al reacţiei:



$$AgCl_{(solid)} + e^{-} \rightleftharpoons Ag_{(solid)} + Cl^{-} \qquad (11.4)$$

Modificarea potențialului poate fi scris și sub forma:

$$E_{Ag} = 0,799 + 0,0591 \lg [Ag^+] \qquad (11.5)$$

unde 0,799 reprezintă potențialul standard de formare a argintului din ionii de argint.

Pentru calcularea potențialului pînă la echivalență se utilizează relația (11.3), iar după echivalență relația (11.5).

Aparatură și reactivi

Milivoltmetru electronic; agitator magnetic; electrod indicator de argint sau electrod cu membrană solidă; soluție de $AgNO_3$ de concentrație cunoscută.

Modul de lucru

Proba de analizat conținînd 1-2 mmoli se introduce într-un pahar de 150 ml, se diluează la cca. 50 ml. Se introduc în soluție cei doi electrozi (Ag și calomel). După conectarea electrozilor la bornele aparatului potențiometric se încep măsurătorile de tensiune electromotoare în soluție sub continuă agitare adăugînd la început cîte 1 ml soluție $AgNO_3$ apoi cîte 0,5 ml, iar aproape de echivalență cîte 0,25 ml.

Observații

1) Deoarece precipitatele coloidale adsorb ionii din soluție (de preferință ionii comuni) pentru reducerea acestui fenomen în probă se poate adăuga $Ba(NO_3)_2$ pînă la 5 %, iar pentru flocularea precipitatelor se poate adăuga HNO_3 pînă la 0,1 N în probă.

2) In cazul determinării ionului Cl^-, folosirea electrodului de calomel poate conduce la o mică mărire a rezultatelor. De aceea electrodul se va introduce într-o soluție saturată de KNO_3 și va fi unită cu soluția de analizat printr-o punte de KNO_3.

Titrarea amestecului de Cl^- și I^- (Br^- și I^-)

Ambii ioni formează cu $AgNO_3$ precipitate greu solubile.

In calitate de electrod indicator se folosește un electrod de argint (sîrmă de argint) sau EMIS, iar ca electrod de comparație electrodul de calomel.

La titrarea ionului Cl^- se va utiliza un electrod de

calomel introdus într-o soluţie de KNO_3 (vezi observaţia (2), de la pag. 45).

Modul de lucru

Se prepară o soluţie standard de $AgNO_3$ 0,1 M. O cotă parte din proba ce conţine 2-4 mmoli Cl^- şi I^- se diluează cu apă distilată pînă la cca 100 ml. Se acidulează cu soluţie HNO_3 şi se titrează cu azotat de argint cum s-a arătat mai sus.

In apropierea celor două puncte de echivalenţă se titrează cu porţiuni mai mici de $AgNO_3$.

Se calculează conţinutul în Cl^- şi I^- în (mg/l, val/l, conţinut procentual, etc.).

12. METODE POLAROGRAFICE

12.1. Generalităţi

Sub denumirea de polarografie şi voltametrie se înţeleg metodele de analiză bazate pe interpretarea curbelor curent-tensiune (i-E) obţinute în condiţii anumite,specifice fiecărei metode.

Polarografia reprezintă metoda în care curbele i-E se obţin cu un electrod picător de mercur, în timp ce în metodele voltametrice curbele I-E se obţin cu un electrod de lucru solid. Metodele polarografice se utilizează la determinarea metalelor ce formează amalgame cu mercurul, dar sfera de aplicabilitate poate fi extinsă şi pentru determinarea unor anioni, substanţe organice şi a unor constante analitice (constante de stabilitate pentru complecşi şi produse de solubilitate).

In procesul depunerii electrolitice a metalelor în celula de electroliză au loc mai multe fenomene:

- transportul ionilor către suprafaţa electrozilor, transport ce se poate face prin convecţie,migrare,difuzie;
- trecerea ionilor complecşi în ioni simpli în imediata vecinătate a electrodului;
- îndepărtarea moleculelor de apă din ionii hidrataţi;
- descărcarea ionilor pe suprafaţa electrodului;
- formarea amalgamelor sau a depozitelor metalice.

Aceste procese care au loc la trecerea curentului electric prin celula de electroliză modifică condiţiile de echilibru ce s-au stabilit iniţial între soluţie şi suprafaţa electrodului. Se creează o stare numită "stare polarizată", iar electrozii sînt polarizaţi.

Instalaţia polarografică se compune din următoarele elemente: sursă de tensiune constantă (acumulatorul Ac), firul potenţiometric D, galvanometrul G sau aparat de înregistrare,celula de electroliză B cu cei doi electrozi (fig.12.1).

Partea esenţială a instalaţiei este constituită din electrodul picător de mercur (EPM) alcătuit dintr-o capilară de sticlă prin care se scurge mercurul din rezervorul R, cu o vite-

ză de o picătură la cîteva secunde.

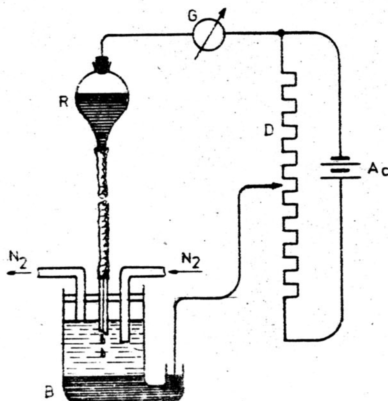


Fig.12.1. Schema circuitului polarografic

Intre electrodul picător de mercur polarizabil şi electrodul B constituit din mercur, avînd suprafaţa considerabil mai mare decît a picăturii şi deci, practic nepolarizabil, se aplică o diferenţă de potenţial cu ajutorul divizorului de tensiune D. Ca răspuns, prin interfaţa picătură de mercur-soluţie se scurge un curent avînd intensităţi de ordinul 10^{-8}-10^{-9}A, înregistrat cu galvanometrul G.

La polarografele cu înregistrare mecanică directă, curentul din circuitul polarografic este amplificat şi acţionează un motor electric, care la rîndul său pune în mişcare un dispozitiv de scriere cu peniţă, care se deplasează pe distanţe proporţionale cu intensitatea curentului. Hîrtia de înregistrare este derulată cu viteză constantă proporţională cu viteza de variaţie a potenţialului aplicat electrodului de mercur.

Celula polarografică. Principiul de construcţie al celulelor polarografice este arătat în fig.12.2.

Electrodul picător de mercur (1) este fixat printr-un dop care închide ermetic celula. Stratul de mercur care constituie electrodul auxiliar (2) este în contact cu un fir de platină (4) prin intermediul căreia se face legătura la sursa de curent. Prin barbotorul (5) se introduce un gaz inert (de obicei azot) care înlătură oxigenul din soluţia 3. Gazul inert este evacuat

prin tubul lateral (6).

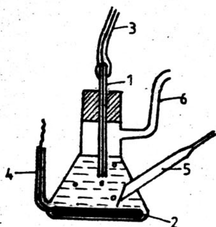


Fig.12.2. Celulă polarografică.

Electrodul picător de mercur constă dintr-o capilară de sticlă cu diametrul interior de 0,05-0,1 mm prin care curge mercur metalic dintr-un rezervor,formîndu-se picături ce se desprind şi cad la intervale egale de timp (3-6 sec.)

EPM are următoarele proprietăţi funcţionale:

- este indiferent din punct de vedere chimic faţă de majoritatea substanţelor,realizîndu-se astfel o desfăşurare nestingherită a proceselor de electrod pe suprafaţa sa;
- datorită suprafeţei sale mici este perfect polarizabil,schimbîndu-şi potenţialul în funcţie de tensiunea aplicată din exterior;
-reînnoirea permanentă a suprafeţei constituie un avantaj esenţial, deoarece se elimină interferenţa nedorită a impurităţilor ce s-ar acumula pe suprafaţa sa. De asemenea, fenomenele care au loc pe o picătură nu sînt influenţate de fenomenele ce au loc pe picătura anterioară;
- curentul de electroliză este mic de ordinul μA, aşa încît cantitatea de substanţă care se transformă este neglijabilă şi prin urmare, determinarea se poate repeta de mai multe ori în aceeaşi soluţie, obţinîndu-se rezultate reproductibile;
- dimensiunile mici ale EPM facilitează determinări cu volume mici de soluţie;
- supratensiunea mare a hidrogenului pe mercur permite folosirea domeniului potenţialelor negative, fără interferenţa descărcării ionilor de hidrogen.

In domeniul potenţialelor pozitive, folosirea EPM este limitată de dizolvarea mercurului la +0,4 V faţă de electrodul saturat de calomel.

Electrozi solizi. Ca electrozi solizi se folosesc diferite metale ca platina, aurul, argintul,pasta de cărbune etc. Mai des folosit este electrodul de platină rotitor sau vibrator.

Acest electrod este constituit dintr-un tub de sticlă la capătul căruia este sudat un fir de platină. Pentru a micşora grosimea stratului electrolitului de vecinătatea electrodului şi a menţine condiţiile de difuzie constante, electrodul se roteşte cu o viteză de 800-1000 rot/min.

Avantajele electrozilor solizi constau în obţinerea unor polarograme fără oscilaţii, precum şi în posibilitatea determinării unor ioni la potenţiale pozitive. De asemenea ei se manipulează uşor şi pot fi folosiţi şi la polarografierea sărurilor în topitură.

Unul din marile dezavantaje constă în modificarea proprietăţilor electrochimice a suprafeţei ca urmare a depunerii produsilor de electroliză.

Electrodul auxiliar este un electrod nepolarizabil, realizat în mod curent dintr-o pătură de mercur metalic plasată pe fundul celulei polarografice. Suprafaţa mare a acestui electrod face ca efectele proceselor de electroliză să nu influenţeze compoziţia soluţiei la suprafaţa sa şi în consecinţă să nu se polarizeze. Din această cauză, potenţialul electrodului auxiliar rămîne practic constant în timpul determinării şi deci, este posibil ca potenţialul EPM să fie raportat la potenţialul electrodului auxiliar.

Deoarece însă, potenţialul electrodului auxliar de mercur depinde de natura şi concentraţia anionilor prezenţi în soluţie, potenţialul EPM se raportează la potenţialul electrodului saturat de calomel, sau alt electrod de specia a doua (Ag/AgCl).

Soluţia de bază. Pentru determinări polarografice soluţiei de analizat i se adaugă un exces de electrolit indiferent denumit şi soluţie de bază, fond polarografic, sau electrolit suport.

Soluţia de bază îndeplineşte următoarele funcţii:

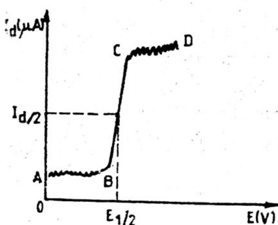
- asigură conductibilitatea electrică a soluţiei, aşa încît căderea ohmică între electrozi este mică;
- ionii electrolitului indiferent fiind într-un număr mult mai mare, comparativ cu speciile electroactive de determinat (50-100 ori mai mare), asigură practic transportul de sarcină în soluţie, aşa încît curenţii de migrare ai speciilor electroactive sînt neglijabili;

- în prezența unui exces de electrolit indiferent,atmosfera ionică este formată practic numai de către ionii electrolitului indiferent, așa încît coeficienții de activitate ai speciilor electroactive din soluție rămîn riguros constanți în timpul măsurătorilor. Coeficienții de difuzie sînt de asemenea constanți în aceste condiții;
- determină starea ionului de dozat în soluție (ion simplu, hidratat,complex);
- determină domeniul de potențial utilizat (anionul electrolitului indiferent determină potențialul de dizolvare a mercurului, iar cationul limitează domeniul potențialelor negative). Utilizînd săruri de tetraalchilamoniu se poate atinge un potențial de -2,6 V;
- conferă soluției vîscozitatea necesară, asigurînd difuzia uniformă a speciei polarografice active și formarea uniformă a picăturilor de mercur;
- determină valoarea potențialului de semiundă a ionilor de dozat, permițînd separarea undelor speciilor electroactive care au potențiale de reducere foarte apropiate.

Ionii electrolitului indiferent trebuie să se descarce la potențiale mult mai negative decît cationul de dozat. Exemple de electroliți indiferenți: soluții de acizi și baze, săruri ale metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase, săruri cuaternare de amoniu.

<u>Trepte polarografice.Potențiale de semitreaptă (semiundă)</u>

Aplicînd electrodului picător de mercur un potențial care se modifică liniar cu timpul, la atingerea potențialului de reducere a unei specii ionice din soluție, curentul înregistrează o creștere, obținîndu-se o curbă polarografică fig.12.3



Polarograma este formată din următoarele părți:

OA- curent rezidual

BC- treaptă polarografică

CD- palier

Fig.12.3. Aspectul curbei polarografice

Curentul rezidual este compus din curentul datorită reducerii unor impurităţi existente în soluţia de analizat, cît şi de curentul nefaradaic, capacitiv (de condensator) necesar încărcării stratului dublu electric la interfaţa Hg/soluţie. Curentul capacitiv se suprapune curentului de difuzie, îi denaturează valoarea şi în consecinţă trebuie eliminat cu ajutorul unor montaje speciale ce permit mărirea considerabilă a sensibilităţii dozărilor polarografice.

In lipsa ionilor capabili să se reducă, curentul aproape nu trece prin soluţie; în acest caz curba i-E are forma unei drepte care este aproape paralelă cu abscisa (porţiunea OB). In momentul atingerii potenţialului la care începe procesul catodic (descărcarea ionilor metalici pe mercur) ionii din jurul picăturii se descarcă, iar soluţia din imediata vecinătate a electrodului sărăceşte în ioni, pînă ce concentraţia din această porţiune devine practic nulă. Se creează un gradient de concentraţie care determină aducerea de noi ioni spre suprafaţa electrodului, prin difuzie şi care conduce la creşterea curentului de difuzie (porţiunea BC). Cînd viteza procesului de reducere devine egală cu viteza de difuzie, intensitatea curentului rămîne constantă, chiar dacă tensiunea aplicată se deplasează spre valori mai negative, stabilindu-se un curent limită de difuzie (porţiunea CD).

Caracterul dinţat al polarogramei este legat de întreruperea curentului în momentul desprinderii picăturilor din capilară. Unele aparate dispun de dispozitive de amortizare a acestor oscilaţii. Punctul B de pe curbă ce marchează potenţialul de reducere depinde de concentraţia substanţei care se reduce şi de metodele de măsurare, motiv pentru care potenţialul începutului reducerii nu este potrivit pentru caracterizarea substanţei din punct de vedere polarografic.

La creşterea concentraţiei se observă o deplasare a potenţialului care marchează începutul reducerii, dar toate polarogramele corespunzătoare diferitelor concentraţii sînt simetrice în raport cu mijlocul treptei polarografice corespunzător potenţialului de semiundă E 1/2. Valoarea acestuia depinde numai de natura ionului polarografic activ şi de soluţia de bază utilizată. In Anexa nr. 1 sînt date valorile E 1/2 pentru o serie de cationi

în diferite soluţii de bază.

Curentul de electroliză în polarografie. In regim cvasistaţionar (soluţie neagitată) şi într-un exces de electrolit indiferent, se poate considera că singurul fenomen de transport este difuzia şi neglijînd adsorbţia şi posibilitatea altor reacţii competitive, curentul de electroliză este determinat de viteza reacţiei electrochimice şi de viteza procesului de difuzie.

Curentul de difuzie se calculează după relaţia lui Ilcovič:

$$i_d = 607\ z\ D^{1/2}.m^{2/3}.t^{1/6}.C$$

Dacă în această relaţie: m este exprimat în mg/s, D în cm^2/s, C în milimoli/l şi t-timpul în sec., curentul i_d se obţine în µA. Mărimile m şi t sînt corelate cu caracteristicile electrodului picător de mercur, produsul lor constituie constanta capilarei K_c, în timp ce 607,z şi D sînt corelate cu procesul de difuzie, produsul lor reprezentînd constanta de difuzie şi se notează cu K_{ox}. Ecuaţia lui Ilcovic devine:

$$i_d = K_{red}.K_c.C = K.C$$

Deci factorii care determină mărimea curentului de difuzie sînt:

1. Concentraţia depolarizatorului (C). Dacă toţi ceilalţi parametri ai ecuaţiei lui Ilcovic sînt constanţi, $i_d = K.C$ Graficul $i_d=f(C)$ este o dreaptă ce trece prin origine. Relaţia este general valabilă, indiferent de natura depolarizatorului (cation, anion sau moleculă), cu condiţia să fie vorba de un curent de difuzie;
2. Coeficientul de difuzie D depinde de natura depolarizatorului şi de mediu. Doi ioni, în condiţii identice (acelaşi C,z şi capilară) dau curenţi de difuzie diferiţi. Raportul lor este egal cu D_1/D_2 . Totuşi acest raport nu diferă mult de 1, deoarece majoritatea depolarizatorilor au $D \simeq 10^{-5}\ cm^2.s^{-1}$;
3. Numărul electronilor participanţi (z). Curentul de difuzie este proporţional cu numărul electronilor participanţi la reacţia de electrod. Această constantă, deosebit de importantă din punct de vedere al elucidării proceselor de electrod, se poate determina astfel pe baza ecuaţiei lui Ilcovič.

4. Constanta capilară. Curentul de difuzie este proporţional cu constanta capilarei $m^{2/3}.t^{1/6}$. Relaţia este foarte importantă din punct de vedere al practicii polarografice.

Curenţii determinaţi în aceleaşi condiţii, dar cu capilare diferite, pot fi corelaţi, aceştia fiind proporţionali cu produsele $m^{2/3}.t^{1/6}$ caracteristice fiecărei capilare. In mod cu totul analog, o curbă de etalonare poate fi recalculată. Constanta capilarei depinde de înălţimea capilarei,

$$i_d = k.\ h$$

Temperatura influenţează asupra valorii lui D,m şi t din ecuaţia lui Ilcovic. La determinări de precizie, celula polarografică trebuie termostatată.

Polarografe. In prezent se folosesc în laboratoare polarografe cu înregistrarea automată a curbei polarografice şi dispozitive pentru amplificarea şi înregistrarea curenţilor slabi (10^{-10}-10^{-8}A). Aparatele mai sînt prevăzute cu viteze diferite de variaţie a tensiunii.

In laboratoarele noastre se utilizează cel mai des polarograful de tip LP-60 de producţie cehoslovacă. Cîteva caracteristici ale aparatului sînt date mai jos:

- 8 domenii de tensiuni de polarizare;
- trei viteze de polarizare (de la 100 mV/min la 400 mV/min);
- 20 poziţii ale reductorului de sensibilitate de la 1/1 la 1/10.000;
- înregistratorul electronic permite folosirea a 6 domenii de sensibilitate între 10^{-8}-5.10^{-7}A pe întreaga scală cu o precizie de 0,2 %;
- poate înregistra şi curba derivată în coordonatele dI/dE - f(E).

Modul de manevrare şi funcţionare a aparatului se găseşte în prospectul aparatului.

Un alt tip de aparat este polarograful OH-102 construit în R.P.Ungaria care posedă o serie de caracteristici ce permite utilizarea sa în activitatea de cercetare.Dintre aceste se menţionează:

- 8 domenii de tensiune de polarizare;
- 21 de poziţii ale reductorului de sensibilitate de la 2.10^{-9} pînă la 16.10^{-7}A/div;

- permite înregistrarea curbelor derivate;
- viteza de înregistrare se fixează în funcţie de cercetările efectuate. La înregistrarea rapidă se fixează un timp de deplasare de 40 sau 80 secunde, în timp ce la cercetările de precizie sau la urmărirea proceselor lente 60 sau 120 minute,cînd potenţiometrul acţionat de motor parcurge întreg domeniul de tensiune fixat (0,5;1;2 şi respectiv 4 V), iar hîrtia înregistratoare, parcurge 400 mm;
- permite înregistrarea polarogramelor ciclice
- polarograful poate fi folosit ca potenţiostat.

Purificarea mercurului. Pentru a obţine date reproductibile cu electrodul picător de mercur este necesară o purificare prealabilă a mercurului. De asemenea, datorită preţului de cost mare, mercurul după folosire se purifică şi se reutlizează de mai multe ori.

Purificarea mercurului se face prin spălare şi distilare. Spălarea se realizează prin trecerea lui sub formă de ploaie fină într-un vas constituit dintr-un tub de sticlă 1 cu lungimea de 100-150 cm ce conţine o soluţie de spălare formată din HNO_3 10% şi azotat mercuros (fig.12.4).

In tubul 1 se introduce Hg pînă la o înălţime de 2-3 cm apoi se ridică tubul 4 cu cîţiva cm deasupra acestui nivel şi se umple tubul 1 cu soluţie de spălare. Cu ajutorul clemei 3 se lasă mercurul să se scurgă din pîlnia 2 sub forma unei ploi fine, colectîndu-se la partea inferioară a tubului 1. Inălţimea tubului 4 se reglează astfel încît mercurul din vasul 1 să aibă o înălţime cît mai mică, excesul colectîndu-se în vasul 6.

Trecerea mercurului prin instalaţia de spălare se face de 3-4 ori reîmprospătînd soluţia de spălare din vasul 1 la fiecare 2-3 treceri. După spălare, mercurul se supune distilării la o presiune scăzută de 30 mm coloană Hg. Aparatul de distilare (fig.12.5) este constituit dintr-un balon Claisen 1 cu capacitatea de 250-500 cm^3 prevăzut cu un refrigerent de aer 2 legat cu tubul barometric 3. In vasul 5 perfect etanşat prin dopul 4 se introduce o cantitate suficientă de mercur spălat, astfel încît după aspirarea mercurului în tubul barometric capătul inferior al acestuia să rămînă complet în mercur.
Prin tubul 6 se introduce mercur din pîlnia 7, apoi cu clema 8

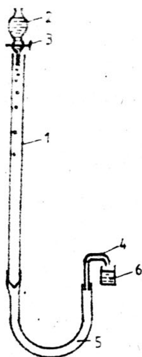


Fig. 12.4

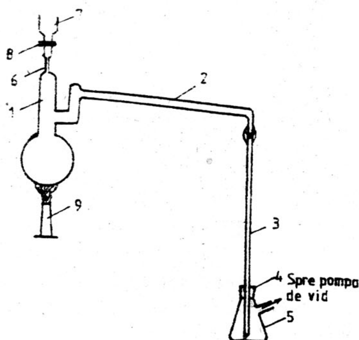


Fig. 12.5

se închide complet legătura cu atmosfera. Cu ajutorul unei pompe de vid în aparat se realizează un vid de 30-50 mm Hg, apoi balonul 1 se încălzește încet la flacăra unui bec de gaz. După începerea distilării se oprește pompa de vid și se lasă ca aerul să pătrundă lent în vasul 5; în acest moment, mercurul din vasul 5 se ridică în tubul barometric 3 indicînd vidul realizat.

<u>Păstrarea și manipularea mercurului</u>. După purificare mercurul metalic se păstrează în flacoane de polietilenă închise etanș și ferite de temperaturi ridicate.

Avînd în vedere că suprafața mercurului se acoperă la scurt timp după distilare cu un strat cenușiu de oxid de mercur care poate înfunda capilara electrodului picător, înainte de folosire mercurul se filtrează pe hîrtie de filtru uscată pe care au fost făcute mici orificii cu un ac.

Deoarece vaporii de mercur sînt foarte toxici, trebuie luate toate măsurile ca acesta să nu se risipească pe masa sau pe dușumeaua laboratorului. De aceea manipularea mercurului și a celulei polarografice se face pe o tavă emailată.

12.2. Determinări polarografice

12.2.1. Determinarea polarografică a zincului

Principiul metodei. Ionul Zn^{2+} se reduce pe electrodul picător de mercur după reacţia: $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$ dînd o undă bine definită în diferite soluţii de bază. Valorile potenţialului de semitreaptă depind de soluţiile de bază folosite:

Soluţia de bază	$E_{1/2}$ (faţă de ESC)
KCl 1 M	- 1,022 V
$NaNO_3$ 1M	- 1,012 V
NaOH 1M	- 1,53 V
NH_4Cl 1M + NH_4OH 1M	- 1,33 V

Dacă concentraţia Zn este de pînă la 5%, metoda polarografică este mai precisă decît cea titrimetrică. In domeniul de concentraţie 5-20 % precizia metodei o egalează pe cea titrimetrică. Metoda poate fi de asemenea utilizată în analize curente pentru concentraţii de 60-70 % sau mai mult, în funcţie de precizia cerută.

In mediu acid Zn^{2+} nu poate fi determinat deoarece unda lui de reducere este mascată de degajarea de H_2. (Cea mai folosită soluţie de bază este tamponul amoniacal).

Reducerea ionului zincat în soluţie de NaOH 1M se recomandă pentru determinarea zincului în aliajele pe bază de Al. In general metoda polarografică poate fi utilizată practic pentru orice probă de minereu de zinc, zguri sau metale şi în mod obişnuit nu necesită nici o separare, exceptînd cazul prezenţei unei cantităţi apreciabile de mangan. In acest caz Mn^{2+} este precipitat adăugînd o mică cantitate de Br_2 înaintea introducerii soluţiei de NH_4OH.

La determinarea cantităţilor mici de Zn^{2+} din soluri, zguri, rezidii, unde cuprul se găseşte în cantitate mult mai mare, este necesară separarea acestuia care se face adăugînd o cantitate mică de plumb şi fierberea timp de cîteva minute.

Pentru determinarea simultană a Ni^{2+} şi Zn^{2+} se recomandă următoarea soluţie de bază:

NH_4CH_3COO 0,1 M la care se adaugă NH_4OH pînă la pH 8,5-9,5, iar ca substanţă superficial activă 2 picături 1% de metilviolet.

Reactivi pentru trasaraea curbei de etalonare.

a) Soluţie standard de Zn^{2+}. Se prepară o soluţie etalon de Zn(II) 10^{-2}M cîntărind la balanţa analitică 0,653 g Zn chimic pur, se dizolvă în HNO_3 conc, se evaporă pînă aproape de sec, se diluează cu apă distilată şi se aduce cantitativ la flacon cotat de 1000 ml.

b) Soluţia de bază. Soluţie tampon amoniacală. Se amestecă volume egale de NH_4Cl şi NH_4OH 0,2 M.

c) soluţie gelatină 0,1 %

Modul de lucru

Trasarea curbei de etalonare. In 4 flacoane cotate de 25 ml se introduc cîte 1,2,3 şi respectiv 4 ml soluţie etalon Zn^{2+}, 0,5 ml gelatină 0,1 % (pentru îndepărtarea maximelor polarografice) şi se completează la semn cu soluţie de bază (tampon amoniacal 0,1M).

Se transvazează în celula de electroliză 5 ml soluţie din primul flacon cotat, se adaugă în vîrf spatulă de Na_2SO_3 anhidru pentru îndepărtarea oxigenului şi se înregistrează polarograma începînd de la -0,8V. Pentru verificarea reproductibilităţii, în aceeaşi soluţie se înregistrează 2-3 polarograme, se măsoară înălţimea treptelor şi se face valoarea medie ($\bar{h}$). La fel se procedează şi cu celelalte soluţii pentru curba de etalonare. Cu valorile obţinute se construieşte graficul în coordonatele $\bar{h}$ - C(mg/ml).

Determinarea conţinutului de zinc dintr-o probă se realizează astfel. Se cîntăreşte la balanţa analitică o cantitate de probă (a g) în funcţie de conţinutul de Zn astfel încît să corespundă la 0,06-0,07 gZn. După solubilizare se aduce la flacon cotat de 100 ml.

Din soluţia obţinută se măsoară un volum de soluţie (1-4 ml) şi se aduce la flacon cotat de 25 ml, se adaugă 0,5 ml gelatină, tampon amoniacal şi se completează la semn. Se omogenizează, apoi se transvazează 5 ml soluţie în celula polarografică şi în continuare se procedează în aceeaşi manieră ca şi pentru curba etalon. Se măsoară înălţimea treptei polarografice înregsitrate şi din curba de etalonare se determină Cx. Procentul de Zn din probă va fi dat de relaţia:

$$Zn\ \% = \frac{C_x.25.V}{n.a}.100.10^{-3}$$

C_x = concentrația Zn (mg/ml) găsită din curba etalon ;
a = cantitatea de probă luată în analiză ;
V = volumul flaconului cotat în care s-a adus cantitativ proba de analizat ;
n = ml soluție de analizat ce s-a diluat la volum de 25 ml.

12.2.2. Determinarea polarografică a Cu^{2+} și Zn^{2+} din alamă

Determinarea polarografică a cuprului și zincului în aceeași soluție este posibilă, datorită diferenței potențialelor de semiundă în diferite soluții de bază. Astfel, în tampon amoniacal Cu^{2+} dă o undă cu $E_{1/2}$ = -0,21 V, iar pentru Zn^{2+} $E_{1/2}$ = -1,33 V (față de ESC). Determinarea cantitativă a celor două elemente se face după metoda curbei de etalonare.

Mod de lucru

1. Prepararea soluțiilor etalon stoc de Zn^{2+} și Cu^{2+}. Se prepară soluții 10^{-2}M Cu^{2+} și Zn^{2+} plecînd de la metale chimic pure.

- 0,645 g Cu pur se dizolvă în HNO_3, se evaporă pînă aproape de sec, apoi se diluează și se aduce cantitativ la flacon cotat de 1 litru;

- pentru obținerea unei soluții de Zn^{2+} 10^{-2}M se cîntăresc la balanța analitică 0,653 g Zn chimic pur și se procedează în aceeași manieră.

2. Prepararea soluției de bază. Se amestecă 500 ml soluție 2M NH_2OH cu 500 ml soluție NH_4Cl 2 M.

3. Trasarea curbei etalon pentru Zn^{2+}. In 4 flacoane cotate de 25 ml se introduc cîte 1,2,3,4 ml soluție etalon de Zn, 0,5 ml gelatină 0,1% și se completează la semn cu soluție de bază. Soluțiile obținute vor avea concentrațiile 0,026; 0,052; 0,078 și 0,104 mg Zn/ml. Se transvazează în celula de electroliză 5 ml soluție din primul flacon cotat, se adaugă un vîrf de spatulă de sulfit de sodiu anhidru pentru îndepărtarea oxigenului dizolvat și se înregistrează polarograma începînd de la -0,9 V (v=400 mV/min); S= 1/300 - 1/500. Se procedează în continuare la polarografierea celorlalte soluții etalon de Zn. Se măsoară înălțimea treptelor polarografice și se trasează curba etalon

în coordonatele h(mm) - C(mg/ml)

4. Trasarea curbei etalon pentru Cu^{2+}. In scopul obţinerii curbei etalon pentru determinarea cantitativă a cuprului se procedează în aceeaşi manieră. Măsurînd aceleaşi volume de soluţie etalon ca şi pentru Zn, în urma diluţiei la flacon cotat de 25 ml, concentraţiile vor fi: 0,0645; 0,129; 0,1935 şi 0,258 mg Cu/ml.

Inregistrarea polarogramelor se face de la O V.

In soluţie amoniacală Cu^{2+} se reduce pe electrodul picător de mercur în două trepte. Pentru determinări cantitative se ia în considerare cea de-a doua treaptă care este mai bine conturată.

5. Determinarea Cu^{2+} şi Zn^{2+} din alamă. O probă de 0,2 g alamă se dizolvă în 2-3 ml HNO_3 conc. se evaporă la nişă pentru îndepărtarea oxizilor de azot şi reziduul se aduce cantitativ cu apă distilată într-un flacon cotat de 250 ml.

Intr-un flacon cotat de 25 ml se măsoară 5 ml soluţie obţinută prin dizolvarea alamei, 0,5 ml soluţie gelatină 0,1% şi se completează la semn cu soluţie de bază.

Se transvazează 5 ml în celula de electroliză, se adaugă un vîrf spatulă de sulfit de sodiu şi se polarografiază de la -1,6 V. Se măsoară înălţimile treptelor de reducere ale Cu^{2+} şi Zn^{2+} şi pe baza curbelor de etalonare se determină conţinutul de Zn şi Cu din alamă folosind relaţiile:

$$\% \, Zn = \frac{C_x \cdot 25 \cdot 250 \cdot 100}{5 \cdot a \cdot 1000}$$

$$\% \, Cu = \frac{C_y \cdot 25 \cdot 250 \cdot 100}{5 \cdot a \cdot 1000}$$

C_x reprezintă concentraţia Cu (mg/ml) din curba de etalonare
C_y " " Zn (mg/ml) " " "
a - cantitatea de probă de alamă luată în analiză (g)

12.2.3. Dozarea polarografică a acizilor halogenaţi

In soluţie tampon cu pH-ul cuprins între 6,8 şi 10,4, acidul tricloracetic produce două unde polarografice ireversibile. Unde bine definite se obţin în soluţie de bază -tampon amoniacal de pH=8,2. Ambele trepte pot fi folosite pentru determinări cantitative şi au $E_{1/2}$= -0,84 V, respectiv -0,157V

Reacţiile de reducere ce au loc pe electrodul picător de mercur sînt:

1) $Cl_3CCOO^- + H_2O + 2e^- \longrightarrow Cl_2HCCOO^- + OH^- + Cl^-$ (prima treaptă)

2) $Cl_2HCCOO^- + H_2O + 2e^- \longrightarrow ClH_2CCOO^- + OH^- + Cl^-$(treapta.II)

In acelaşi domeniu de pH, acidul dicloracetic dă numai o singură treaptă, identică cu a doua undă polarografică a acidului tricloracetic, în timp ce pentru acizii monocloracetic şi acetic nu se obţin trepte polarografice.

Pentru determinarea cantitativă a acidului tricloracetic se foloseşte prima treaptă, în timp ce concentraţia acidului dicloracetic se obţine prin evaluarea înălţimii treptei cu $E_{1/2}$ = -1,57 V, după aplicarea corecţiei necesare pentru influenţa acidului tricloracetic.

Reactivi

1) Soluţie de bază. La o soluţie de NH_4Cl 0,5 M se adaugă NH_4OH pînă se atinge un pH=8,2;

2) Acid tricloracetic pur ;

3) Acid dicloracetic pur .

Mod de lucru

1) Trasarea curbei de etalonare pentru acidul tricloracetic

Se cîntăresc la balanţa analitică 1,5 g acid tricloracetic, se dizolvă în apă distilată şi se aduce cantitativ la flacon cotat de 100 cm^3. Soluţia stoc obţinută conţine 15 mg/ml acid tricloracetic. In 4 flacoane de 25 ml se introduc 0,5;1;2;3 ml soluţie stoc şi se completează la semn cu tampon amoniacal. Soluţiile vor conţine 0,3;0,6;1,2 şi 1,8 mg/ml. Se transvazează cîte 5 ml în celula polarografică, se introduce un vîrf de spatulă de sulfit de sodiu şi 3 picături de gelatină 1% şi se înregistrează polarogramele de la -0,4 V la -1,9 V. Se măsoară înălţimile corespunzătoare primei trepte polarografice şi se trasează curba de etalonare în coordonatele h(mm) - C(mg/ml).

2) Trasarea curbei de etalonare pentru acidul dicloracetic

Se cîntăreşte la balanţa analitică 1 g acid dicloracetic, se dizolvă în apă distilată şi se aduce cantitativ la flacon cotat de 100 ml. Din soluţia stoc obţinută ce conţine 10 mg/ml se măsoară în 4 flacoane de 25 ml cîte 1,2,3,4 ml. Se completează la semn cu tampon amoniacal de pH=8,2. Soluţiile vor conţine 0,4; 0,8; 1,2 şi 1,6 mg/ml. Se transvazează în celula polaro-

grafică cîte 5 ml şi se procedează în aceeaşi manieră ca pentru acidul tricloracetic şi se trasează curba etalon.

Determinarea acidului tricloracetic şi dicloracetic din amestec. Se cîntăresc a g probă (ce conţine 0,1-0,3 g acid tricloracetic şi 0,4-0,5 g acid dicloracetic) şi se aduce cantitativ la flacon cotat de 100 ml cu soluţie tampon amoniacală de pH=8,2. Se transvazează 5 ml în celula polarografică, se adaugă sulfit de sodiu şi gelatină şi se înregistrează polarograma în intervalul de potenţial stabilit.

Inălţimea primei trepte va corespunde reducerii acidului tricloracetic la acid dicloracetic, iar a celei de a 2-a trepte corespunde reducerii acidului dicloracetic la acid monocloracetic (respectiv sumei celor 2 acizi). C_x - concentraţia în acid tricloracetic se estimează pe baza înălţimii primei trepte după curba de etalonare; C_y - concentraţia în acid dicloracetic se estimează după curba de etalonare în urma corecţiei făcute pentru contribuţia acidului tricloracetic (din înălţimea treptei a doua se scade înălţimea primei trepte).

$$\% \text{ Acid tricloracetic} = \frac{C_x \cdot 100}{a} \cdot 100$$

$$\% \text{ Acid dicloracetic} = \frac{C_y \cdot 100}{a} \cdot 100$$

12.2.4. Determinarea polarografică a acidului ascorbic

Acidul ascorbic poate fi oxidat pe electrod picător de mercur la acid dehidroascorbic conform reacţiei:

H - O   O - H   H   O=   CHOH-CH_2OH ⟶ O O H O= CHOH-CH_2OH O $+ 2H^+ + 2e^-$

Ac.ascorbic   Ac.dehidroxiascorbic

Potenţialul de semitreaptă depinde de pH-ul soluţiei de bază. In general drept electrolit indiferent se folosesc soluţii tampon (Britton -Robinson) (pH= 2-12). Această soluţie este compusă din: CH_3COOH 0,04M + H_3PO_4 0,04M + H_3BO_3 0,04M.(volume egale). Pentru prepararea soluţiilor cu diferite valori de pH,

se amestecă 100 ml soluţie iniţială cu soluţii 0,2 N de NaOH (volumele de NaOH sînt indicate în tabel),(Tabele de calcul în chimia analitică; Ed.Tehnică, 1961).

pH-ul soluţiei tampon	$E_{1/2}$V(faţă de ESC)
1,8	+0,18
3,4	0,10
5,2	0
7,0	-0,06
9,0	-0,13
10,7	-0,23

Trepte bine definite se obţin în soluţie tampon biftalat de potasiu-NaOH de pH=6,2 şi tampon fosfat de pH 8.

Reactivi

-Soluţie tampon de pH 6,2. Se amestecă 500 ml 0,1M ftalat acid de potasiu cu 470 ml soluţie NaOH 0,1M şi se diluează cu apă pînă la 1 litru;

-Soluţie tampon fosfat de pH 8,0. Se amestecă 50 ml soluţie 0,66 M KH_2PO_4 cu 950 ml soluţie 0,066 M Na_2HPO_4;

-Soluţie de acid oxalic 0,25 %

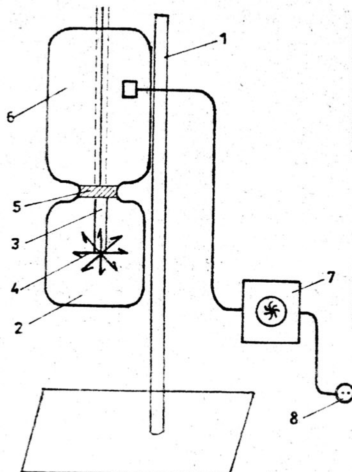
Trasarea curbei de etalonare. Se prepară o soluţie stoc de acid ascorbic ce să conţină 10 mg/ml.

In 4 flacoane cotate de 25 ml se măsoară 1,2,3,4, ml din soluţia stoc. Se completează la semn cu tampon fosfat de pH=8. Se transvazează cîte 5 ml în celula de electroliză, se trece un curent de N_2 purificat timp de 5-10 min. pentru îndepărtarea oxigenului şi apoi se înregistrează polarogramele de la -0,1 V la +0,3 V.

Pentru fiecare soluţie se înregistrează cîte 2 polarograme, se măsoară înălţimea treptelor şi se face media aritmetică ($\bar{h}$). Se construieşte curba etalon în coordonatele $\bar{h}$ - C (mg/ml).

Pentru determinarea vitaminei C din fructe sau legume este necesară mai întîi extracţia acesteia, extracţie care se poate face cu soluţie 1,5 % acid metafosforic sau soluţie 0,25% acid oxalic. Ultima este preferabilă, deoarece poate fi păstrată mult timp, prezentînd o mare stabilitate.

O probă de 5-25 g fructe sau legume se extrage cu un volum cunoscut de soluţie de acid oxalic 0,25% într-un extractor prezentat în(fig.12.5.), timp de 2-5 minute. Extractul se



1-stativ de susținere; 2-vas pt.probă (vol.200-300 ml) 3-axul cuțitului; 4-cuțit lamelar (cu lame dispuse radial); 5-manșon metalic cu filet și garnitură pentru fixarea vasului cu probă; 6-electromotor; 7-sistem pt. varierea turației; 8-sursă de curent.

Fig.12.5. Extractor pentru fructe și legume (vit.C)

filtrează pe hîrtie de filtru uscată. Se ia o cotă parte de 10ml și se aduce la flacon de 25 ml cu soluție tampon și se înregistrează polarograma între -0,1 V și +0,3 V.

Conținutul de acid ascorbic se calculează după relația:

$$\% \text{ Vit.C} = \frac{C_x \cdot 25 \cdot V \cdot 100 \cdot 10^{-3}}{v_1 \cdot a}$$

C_x = concentrația în acid ascorbic după curba de etalonare

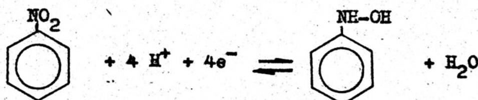
v_1 = volumul de extract folosit și diluat la 25 (10 ml)

V = volumul de acid oxalic 0,25 %

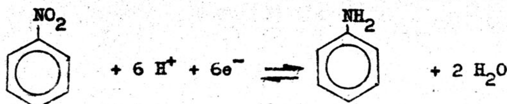
a = cantitatea de probă cîntărită.

12.2.5. Determinarea polarografica a nitrobenzenului

Nitrobenzenul se reduce pe electrodul picător de mercur într-o singură treaptă în mediu alcalin și neutru pentru 4 electroni, valoarea potențialului de semitreaptă depinzînd de pH-ul soluției. Reacția de reducere este următoarea:



In mediu acid reducerea are loc pînă la anilină conform reacției:



Deoarece undele polarografice nu sînt bine definite în mediu acid, se preferă determinarea în mediu alcalin folosind tampon amoniacal, sau mediu neutru folosind tampon fosfat.

Reactivi și aparatură

- soluție etalon de nitrobenzen
- tampon amoniacal (NH_4OH 0,1 N + NH_4Cl 0,1 N)
- soluție gelatină 1%
- sulfit de sodiu

Determinările polarografice se efectuează la polarograful LP-60. Ca electrod de lucru se folosește electrodul picător de mercur, iar ca electrod de referință - mercurul cu suprafață mare de la fundul celulei polarografice.

Mod de lucru. Soluția etalon de nitrobenzen se obține cîntărind la balanța analitică, într-o fiolă închisă, 1,000 g nitrobenzen pur, care se trece cantitativ cu apă distilată într-un flacon cotat de 1 litru. Soluția se agită energic, se aduce cu apă distilată la semn și se omogenizează. Ea va conține 1 mg/ml nitrobenzen.

Pentru trasarea curbei de etalonare , în 4 flacoane cotate de 25 ml se măsoară cîte 1,2,3,4 ml din soluția etalon de nitrobenzen, se adaugă 1 ml soluție gelatină și se completează la semn cu soluție tampon amoniacal. Soluțiile preparate vor

conține 0,04, 0,08, 12 și 1,6 mg/ml nitrobenzen. Se introduc 5 ml din prima soluție (cu concentrația de 0,04 mg/ml) în celula polarografică, se adaugă un vîrf de spatulă de sulfit de sodiu anhidru pentru îndepărtarea oxigenului și se polarografiază între 0 și -0,7 V cu o viteză de baleiaj de 400 mV/min; S=1/500; se repetă înregistrarea pentru a verifica reproductibilitatea, se măsoară înălțimea treptelor polarografice și se va folosi pentru trasarea curbei de etalonare înălțimea medie ($\bar{h}$). In aceeași manieră se procedează cu celelalte 3 soluții. Curba de etalonare se reprezintă în coordonatele: $\bar{h}$- concentrație (mg/ml nitrobenzen). Se obține o treaptă ce trece prin origine.

Pentru determinarea conținutului de nitrobenzen dintr-o probă tehnică, se cîntăresc la balanța analitică a g substanță și se aduc cantitativ la flacon cotat de volum V (valorile a și V se aleg astfel ca soluția obținută să conțină 0,8-1 mg/ml nitrobenzen). Din flaconul cotat se măsoară cu pipeta n (2-3) ml soluție, se aduc la flacon cotat de 25 ml și în continuare se prelucrează ca și probele curbei de etalonare. După polarografiere și măsurarea înălțimii treptei polarografice, pe baza curbei de etalonare se calculează concentrația C_x.

Procentul de nitrobenzen din proba analizată se calculează cu relația:

$$\% \text{ Nitrobenzen} = \frac{C_x \cdot 25 \cdot V \cdot 100}{n \cdot a}$$

Observație: Determinarea polarografică a nitrobenzenului se poate face și utilizînd ca soluție de bază tampon fosfat, care se prepară astfel: se amestecă 990 ml soluție NaH_2PO_4 0,2 N cu 10 ml soluție acid citric 0,1 M.

Se procedează în același mod ca și la determinarea nitrobenzenului în tampon amoniacal, polarografierea începînd de la -0,3 V.

13. TITRAREA AMPEROMETRICA

13.1. Generalităţi.

Titrarea amperometrică este definită ca o metodă de analiză în care punctul de echivalenţă se stabileşte pe baza variaţiei curentului de difuzie a ionului care se reduce sau care se oxidează pe un electrod polarizabil (menţinut la un potenţial bine determinat) în funcţie de variaţia concentraţiei ionului respectiv în timpul titrării.

După natura celor doi electrozi utilizaţi, titrările de acest gen se împart în două categorii:

a) - titrări cu un electrod polarizabil şi unul de referinţă, denumite titrări amperometrice şi b) - titrări cu doi electrozi polarizabili, cunoscute sub denumirea de titrări biamperometrice.

<u>Titrarea amperometrică cu un electrod polarizabil.</u>

Metoda are la bază proporţionalitatea dintre curentul limită de difuzie şi concentraţia depolarizantului

$$i_d = K \cdot C$$

Ca şi la determinările polarografice, în cazul titrării amperometrice este necesar să se creeze condiţii pentru polarizarea convenabilă a unuia dintre electrozi, precum şi pentru micşorarea valorii căderii ohmice în soluţie. Potenţialul electrodului polarizabil se menţine în tot timpul titrării la o valoare care să depăşească cu 0,2 - 0,3 V valoarea potenţialului de semitreapă a ionului polarografic activ.

Micşorarea valorii căderii chimice a potenţialului în soluţie, se realizează prin introducerea electroliţilor indiferenţi. In aceste condiţii prin soluţie trece curentul limită a ionului depolarizant, curent a cărei intensitate este proporţională cu concentraţia acestuia.

Punctul final al titrării se determină pe cale grafică, notînd în ordonată valorile curentului limită, de difuzie, iar în abscisă, volumul de titrant adăugat.

In scopul aplicării titrării amperometrice, este suficient ca unul dintre componenţii reacţiei de titrare să fie activ

polarografic. In cazul în care nici unul dintre componenţi nu posedă această proprietate, se poate folosi o altă substanţă activă polarografic, denumită indicator polarografic. Acest gen de titrare poartă denumirea de titrare amperometrică cu indicator polarografic. Indicatorul polarografic trebuie să reacţioneze cu titrantul după punctul de echivalenţă.

In funcţie de substanţa care se reduce sau se oxidează la potenţialul dat al electrodului polarizabil, graficul titrării amperometrice va avea formele (fig. 13.1.).

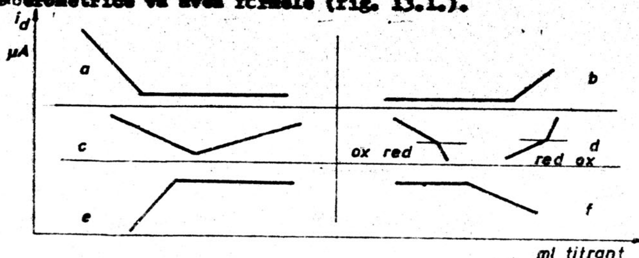


Fig. 13.1. Curbe de titrare amperometrică

a) numai ionii de determinat sînt electroactivi;

b) numai ionii titrantului sînt electroactivi;

c) ambii parteneri ai reacţiei de titrare sînt electroactivi;

d) ambii parteneri ai reacţiei de titrare sînt electroactivi dar unul se oxidează celălalt se reduce;

e) numai produşii de reacţie sînt electroactivi;

f) nici partenerii, nici produşii de reacţie nu sînt activi polarografic - titrare cu indicator polarografic.

13.2. Aparatura.

Titrarea amperometrică poate fi efectuată cu cele mai simple scheme polarografice. In figura 13.2. este redată schema unei instalaţii de titrare amperometrică.

Celula amperometrică în care se introduce soluţia de analizat este prevăzută cu doi electrozi dintre care unul indicator, polarizabil şi unul de referinţă care de obicei este un electrod de calomel.

Cei mai folosiţi electrozi indicatori sînt electrodul pi-

cător de mercur şi electrodul de platină rotativ.

Electrodul picător de mercur se foloseşte în domeniul de potenţial pînă la -2,7 V(ECS), în cazul reducerilor, şi pînă la +0,4 V(ECS) în cazul oxidărilor.

In cazul determinării ionilor care se reduc (oxidează) la potenţiale mai pozitive de +0,4 V(ECS) nu se poate folosi electrodul picător de mercur, deoarece la aceste potenţiale începe dizolvarea mercurului. In aceste cazuri se folosesc electrozi metalici, de exemplu, electrodul de platină rotativ.

Electrodul picător de mercur este folosit în reacţiile de precipitare şi în reacţiile cu formare de complecşi, iar electrodul de platină rotativ este folosit în special pentru reacţii redox, pînă la aproximativ -0,2 v (ECS).

In tabelul 13.1 sînt date o serie de substanţe ce se pot determina pe cale amperometrică.

Tabelul 13.1

Substanţe ce se analizează	Titrant	Produs de reacţie	Tipul electrodului indicator
Pb^{2+}, Ba^{2+}	K_2CrO_4	precipitat	EPM
SO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, Cl^-	$Pb(NO_3)_2$	precipitat	EPM
Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Al^{3+}, Bi^{3+}, Te^{3+}	8-oxichinoleină	precipitat	EPM
Cl^-, Br^-, I^-, CN^-	$AgNO_3$	precipitat	EPV
Bi^{3+}, Cd^{2+}, Ca^{2+}	EDTA	complex	EPM
Fe^{2+}	$K_2Cr_2O_7$	Produs de oxidare	EPV

EPM = electrod picător de mercur,

EPV = electrod de platină vibratoriu.

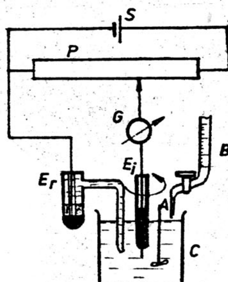


Fig. 13.2. Instalaţie pentru titrarea amperometrică:
C - celulă de titrare;
E_1 - electrod indicator;
E_2 - electrod de referinţă;
A - agitator;
B - biuretă;
S - sursă de curent;
P - potenţiometru;
G - galvanometru.

Electrodul rotativ de platină (fig. 13.3) poate fi confecționat dintr-o sîrmă de platină, de 6 - 8 mm lungime și 0,5 mm grosime, fixată într-un tub de sticlă.

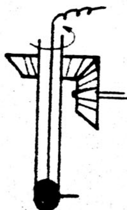


Fig. 13.3
Electrod de platină rotativ.

Electrodul este rotit de un motor sincron cu 600 - 800 rot./min., viteză suficient de mare în scopul de a micșora grosimea stratului din imediata vecinătate a electrodului și de a menține condițiile de difuzie cît mai constante.

Electrodul indicator este polarizat prin aplicarea unei anumite tensiuni luată de la un potențiometru.

Uneori este necesar să se lucreze în absența oxigenului și în acest caz celula trebuie să fie închisă iar soluția barbotată cu un gaz inert fig.13.4.

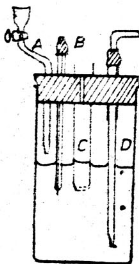


Fig. 13.4. Celulă de titrare amperometrică: A - biuretă, B - electrod picător, C - electrod auxiliar, D - tub pentru introducerea de gaz inert.

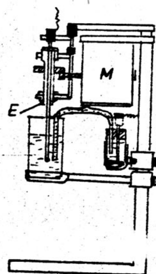


Fig.13.5. Dispozitiv de titrare amperometrică cu microelectrod de platină rotativ.

Avantajele metodei amperometrice de titrare.

Titrarea amperometrică are următoarele avantaje:

1. Are o sensibilitate înaltă, se pot titra soluţii mai diluate de 10^{-4} M. Sensibilitatea metodei de titrate amperometrică este de acelaşi ordin de mărime cu a metodei polarografice.

Precizia determinărilor este limitată de exactitatea măsurării volumelor şi a citirii indicaţiilor galvanometrului, putînd să ajungă pînă la $\pm 0,2$ %.

2. Cu ajutorul acestei metode se poate determina orice substanţă angajată într-o reacţie în care cel puţin unul din participanţi poate da un curent limită.

3. Metoda poate fi folosită şi în cazul reacţiilor de precipitare din care rezultă un produs cu solubilitate mare cu condiţia ca echilibrul să se stabilească rapid.

4. Se pot titra substanţe care nu sînt electroactive, dacă produsul de reacţie sau titrantul se reduce sau se oxidează pe electrod.

5. Prezenţa electroliţilor indiferenţi, care introduc erori în titrările conductometrice, este necesară pentru eliminarea curenţilor de migrare.

6. Rezultatele determinărilor nu depind de caracteristicile capilarei, temperatură, natura soluţiei de bază.

7. Titrarea se realizează foarte rapid, cu mijloace simple, fiind suficientă înregistrarea doar a cîtorva puncte de pe curba de titrare înainte şi după punctul de echivalenţă.

Influenţa variaţiei de volum în timpul titrării.

Volumul soluţiei titrat-titrant creşte în cursul titrării prin adăugarea de titrant şi în consecinţă variaţia curentului limită de difuzie în funcţie de volumul de titrant adăugat nu va fi lineară, ceea ce îngreuiază sesizarea punctului final al titrării (scade concentraţia pe unitatea de volum a ionului de determinat). Acest inconvenient se poate elimina pe două căi: a) prin corectarea valorii curentului limită determinat cu factorul de diluţie după formula

$$i_{d_{corectat}} = i_{d_{det.}} \cdot \frac{V + v}{V}$$

unde V este volumul iniţial al soluţiei de titrat, v-volumul

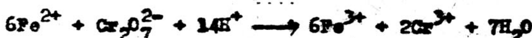
de titrant adăugat;

b) prin folosirea unei soluţii de titrant de 10-20 ori mai concentrată decît soluţia de analizat.

13.3. Determinări amperometrice.

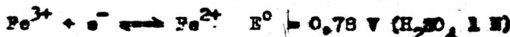
13.3.1. Determinarea ionului Fe^{2+} prin titrare amperometrică cu $K_2Cr_2O_7$.

Reacţia care are loc în timpul titrării este:

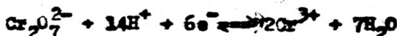


$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \longrightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Sistemele redox care iau parte la reacţie sînt:



$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \quad E^0 = 0,78\ V\ (H_2SO_4\ 1\ N)$$



$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$$



$$E^0 = 1,27\ V\ (H_2SO_4\ 1\ N)$$

Reacţia electrochimică:



$$Fe^{3+} + 1e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

La 2-3 ml soluţie Fe^{2+} 0,01 N se adaugă 10 ml H_2SO_4 2N, se diluează şi se titrează cu o soluţie de $K_2Cr_2O_7$ 0,1 N, adăugînd porţiuni de 0,2 - 0,4 ml titrant citind i_d la un galvanometru. Se foloseşte ca electrod indicator electrodul de platină rotitor sau vibrator, căruia i se aplică un potenţial de +1,0 V, faţă de electrodul saturat de calomel ca electrod de referinţă. La acest potenţial numai ionii Fe^{2+} se oxidează la Fe^{3+} la electrodul de platină, iar ionii $Cr_2O_7^{2-}$, Cr^{3+} şi Fe^{3+} sînt inactivi polarografic. Se obţine o curbă de titrare de forma a, (fig. 13.1.). La potenţialul de +1,0 V, oxigenul dizolvat nu se reduce şi deci nu este necesară îndepărtarea O_2 din soluţie. Eroarea de titrare a Fe^{2+} nu depăşeşte ± 1 %, chiar pentru soluţii ce conţin Fe^{2+} în concentraţii de 10^{-3} ioni gram/litru.

Din curba de titrare se determină volumul de titrant consumat la echivalenţă (v ml titrant).

Se calculează concentraţia soluţiei analizate folosind formula:

$$C = \frac{N_{K_2Cr_2O_7} \cdot E_{Fe^{2+}} \cdot v}{n} \ g\ Fe^{2+}/litru$$

în care $N_{K_2Cr_2O_7}$ = concentraţia soluţiei de $K_2Cr_2O_7$ în vali/litru,

$E_{Fe^{2+}}$ = echivalentul gram al Fe^{2+}, n = ml probă analizat, v = ml titrant consumat la titrare.

13.3.2. Determinarea ionului Pb^{2+} prin titrare cu $K_2Cr_2O_7$.

Intr-un vas de titrare închis se introduc 5 ml $Pb(NO_3)_2$ 0,1 M, se adaugă 5 ml soluţie 0,1 % gelatină şi 40 ml soluţie tampon acid acetic-acetat de pH 4,2. Se imersează în soluţie electrodul picător de mercur şi electrodul saturat de calomel. Se barbotează prin soluţie un curent de H_2, pentru îndepărtarea O_2, timp de 15 minute. Se fixează potenţialul electrodului polarizabil la -1,0 V. Se adaugă 1 ml soluţie $K_2Cr_2O_7$ 0,05 M şi se citeşte curentul mediu de difuzie. Se repetă operaţia de barbotare şi adăugare a unei noi porţiuni de titrant, notînd de fiecare dată valoarea i_d, pînă cînd volumul de titrant ajunge la 10 ml. Se reprezintă grafic i_d în funcţie de volumul de titrant adăugat (forma curbei 13/a). Din grafic se determină volumul de titrant consumat la echivalenţă.

Se calculează concentraţia titrantului.

Prepararea soluţiei tampon de pH = 4,2 - la un volum de soluţie de concentraţie 0,2 M în acid acetic şi 0,2 M în KNO_3, se adaugă acetat de sodiu 0,1 M pînă cînd pH-ul soluţiei devine 4,2.

La potenţialul de -1,0 V este activ polarografic numai Pb^{2+}.

13.3.3. Determinarea ionului SO_4^{2-} prin titrare cu $Pb(NO_3)_2$.

Intr-o celulă amperometrică închisă se introduc 25 ml soluţie K_2SO_4 0,02 M, se adaugă 25 ml etanol 40 %. Se imersează electrodul picător de mercur şi electrodul saturat de calomel. Se barbotează prin soluţie un curent de azot timp de 15 minute. Se fixează potenţialul electrodului polarizabil la -1,0 V. Se adaugă porţiuni de 1 ml soluţie $Pb(NO_3)_2$ 0,1 M şi se notează valoarea i_d după fiecare porţiune de titrant adăugat. Se reprezintă grafic i_d în funcţie de volumul de titrant adăugat obţinîndu-se o curbă de forma 13/b (la potenţialul de -1,0 V sînt activi polarografic numai ionii Pb^{2+} din titrant).

Din curba de titrare se determină volumul de titrant consumat la echivalenţă şi se calculează concentraţia ionilor SO_4^{2-} din soluţia analizată.

14. METODE CONDUCTOMETRICE

14.1. Generalităţi.

Conductometria cuprinde metodele care se bazează pe determinarea conductibilităţii soluţiilor. Conductibilitatea electrică a soluţiilor de electroliţi se datorește deplasării ionilor prin soluţie sub acţiunea unei diferenţe de potenţial aplicată între cei doi electrozi ai celulei de conductibilitate. Ionii pozitivi se deplasează spre catod iar cei negativi spre anod. Această mişcare ordonată a ionilor se numeşte migrare şi constituie baza conductibilităţii electrice a soluţiilor de electroliţi.

Intre concentraţia unui ion din soluţie şi contribuţia ionului respectiv la conductibilitatea totală a soluţiei există relaţia:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{1000 \cdot \theta} \sum_{1}^{n} C_i \lambda_i$$

în care: $1/R$ - conductibilitatea soluţiei;
$\theta = l/s$ = constanta celulei în care ;
l = distanţa între electrozi; s - suprafaţa electrozilor;
λ_i - conductibilitatea echivalentă a ionului ;
C_i - concentraţia echivalentă (val/cm^3).

Determinările conductometrice sînt posibile deoarece contribuţia ionilor la conductibilitatea totală a soluţiei este diferită, din cauza diferenţei ce există între conductibilităţile echivalente.

Valoarea conductibilităţii echivalente a unor ioni la diluţie infinită (λ^{o}) este redată în tabelul 1.

Conductibilitatea se poate determina în curent continuu sau în curent alternativ.

Determinarea conductibilităţii în curent continuu este limitată din cauza fenomenelor de electroliză şi a fenomenului de polarizare a electrozilor care duc la variaţia conductibilităţii în timpul determinărilor, deci produce erori.

Deşi apar aceste fenomene la utilizarea curentului continuu, totuşi prin dispozitive adecvate care să ducă la înlătu-

rarea acestor erori, se pot face şi determinări de conductibilitate în curent continuu.

Tabelul 14.1.

Conductibilitatea echivalentă a unor ioni la diluţie infinită (25° C), $ohm^{-1}.cm^{2}.val^{-1}$.

Cationi	λ_{+}^{o}	anioni	λ_{-}^{o}
H^{+}	349,8	OH^{-}	198,6
Li^{+}	38,68	F^{-}	55,4
Na^{+}	50,10	Cl^{-}	76,35
K^{+}	73,50	Br^{-}	78,14
NH_4^{+}	73,30	I^{-}	76,84
Ag^{+}	61,90	NO_3^{-}	71,46
Mg^{2+}	53,06	CH_3COO^{-}	40,90
Ca^{2+}	59,50	SO_4^{2-}	80,0
Ba^{2+}	63,6	$C_2O_4^{2-}$	74,1
Pb^{2+}	73,0	CO_3^{2-}	69,3
Fe^{3+}	68,0	HPO_4^{2-}	57,0

Apariţia fenomenelor ce însoţesc electroliza se pot elimina prin determinarea conductibilităţii în curent alternativ. In prezenţa polarizării rezistenţa determinată este dată de expresia:

$$R_d = R\left(1 + \frac{p^2}{W^2R^2}\right)$$

în care R_d este rezistenţa soluţiei în prezenţa polarizării, R este rezistenţa soluţiei în absenţa polarizării, p - tensiunea de polarizare, W = pulsaţia = $2\pi f$, f - frecvenţa.

Se vede că rezistenţa determinată se apropie mai mult de valoarea ei reală cu cît frecvenţa utilizată este mai mare. La valori mari ale frecvenţei efectul proprietăţilor dielectrice ale apei nu este neglijabil, iar pe de altă parte descreşterea

frecvenţei este limitată de apariţia polarizării electrozilor.

In funcţie de frecvenţa utilizată, determinările conductometrice în curent alternativ se împart în două categorii:

- metode de frecvenţă joasă care utilizează frecvenţele pînă la 10^3 Hz. Tehnica de determinarea conductibilităţii la frecvenţă joasă este cunoscută sub denumirea de conductometrie.

- metode de frecvenţă înaltă care utilizează frecvenţe de ordinul 10^6 Hz. Aceste metode utilizează celule cu electrozi aşezaţi în exterior. Tehnica de determinare a conductibilităţii la frecvenţă înaltă este cunoscută sub denumirea de conductometrie la frecvenţă înaltă, oscilometrie sau impedantometrie.

14.2. Electrozi şi celule de conductibilitate.

Pentru măsurarea conductibilităţii soluţiilor de electroliţi se folosesc vase de sticlă (Pyrex) numite celule de conductibilitate, de diferite tipuri şi dimensiuni, care depind de specificul măsurătorilor.

Electrozii celulelor conductometrice sînt confecţionaţi din platină platinată, în general cu suprafaţa de 1 cm^2, în formă de disc sau plăcuţe dreptunghiulare. Distanţa dintre electrozi depinde de specificul măsurătorilor şi anume: pentru soluţii cu conductibilitate mică se folosesc electrozi cu suprafaţă mare, fixaţi la distanţe mici, iar pentru soluţii cu conductibilitate mare se folosesc electrozi mici, aşezaţi la distanţe mai mari.

Platinarea electrozilor are ca scop micşorarea efectelor de polarizare, catalizarea proceselor de descărcare a ionilor, împiedicînd în felul acesta acumularea produşilor de electroliză.

Conductometrul OK - 102/1 foloseşte un electrod clopot prezentat în fig. 14.1 (vezi prospect aparat).

Electrodul clopot conţine trei inele de platină de care se racordează un cablu coaxial ecranat. Este un electrod cu formă specială care se deosebeşte de alte tipuri de electrozi prin suprafaţa bine definită şi constantă a electrodului. Ecranarea asigură eliminarea cîmpurilor electrice perturbatoare.

In fig. 14.2. se prezintă partea frontală a conductometrului OK-102/1.

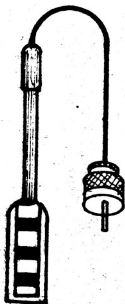
G1 - instrumentul de bază, sistem Deprez.

L1 - lampă de semnalizare pentru reţea.

S1 - comutator de reţea.

P1 - potenţiometru CALIBRATION.

S5 - comutatorul domeniilor de măsurare
S3 - buton de revenire CALIBRATION.



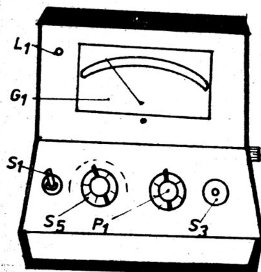


Fig. 14.1. Electrod clopot

Fig. 14.2. Partea frontală a Conductometrului OK- 102/1

Punerea în funcțiune a aparatului.

- Se conectează aparatul la rețea cu ajutorul comutatorului de rețea S1 (se aprinde lampa de semnalizare pentru rețea, L1). Se lasă să se încălzească 5 minute.

Etalonarea înainte de măsurare.

Comutatorul domeniului de măsurare S5 se va așeza în poziția 150 µS și se va apăsa butonul "Cal" S3. Acul instrumentului de măsură se va așeza cu ajutorul instrumentului P1 pe diviziunea marcată cu linia roșie. Această operație se va repeta și în poziția 500 µS a comutatorului domeniului de măsurare S5. In acest caz însă instrumentul se va așeza pe linia roșie cu ajutorul potențiometrului"Cal" P2 (pe placa din spate a aparatului).

Măsurarea.

Soluția de măsurat se introduce într-un pahar (formă înaltă) și electrodul clopot, racordat în mod corect se va imersa în soluție în așa fel ca soluția să acopere complet toate trei inelele de platină ale electrodului clopot. Comutatorul domeniului de măsurare, S5, se va conecta în poziția de 500 mS, iar în mod treptat instrumentul se va conecta pe un domeniu de măsurare din ce în ce mai mare, pînă cînd pe ecranul instrumentului vom obține o valoare care să se poată bine citi. După

aceasta se va controla etalonarea aparatului. Se va apăsa butonul CALIBRAŢION S3. Acul instrumentului trebuie să se aşeze pe linia roşie. In caz de abatere, corecţia se va executa cu ajutorul potenţiometrului CALIBRATION. După eliberarea butonului se va citi valoarea indicată.

14.3. Titrări conductometrice. Curbe de titrare.

Dependenţa liniară dintre concentraţia unui ion din soluţie şi contribuţia ionului respectiv la conductibilitatea totală a soluţiei permite urmărirea reacţiilor chimice pe cale conductometrică şi constituie baza titrărilor conductometrice.

Titrarea conductometrică constă în determinarea variaţiei conductibilităţii soluţiei analizate în funcţie de volumul de titrant adăugat. Punctul final al titrării se detemină grafic, prin întretăierea a două drepte: una reprezintă variaţia conductibilităţii înainte de punctul de echivalenţă, iar a doua, variaţia conductibilităţii după punctul de echivalenţă. Variaţia conductibilităţii pînă la punctul de echivalenţă este dată de diferenţa conductibilităţilor echivalente a ionilor care se înlocuiesc în timpul titrării, iar după punctul de echivalenţă este dată de conductibilitatea echivalentă a ionilor excesului de reactiv adăugat.

In titrarea conductometrică, datorită faptului că conductibilitatea variază cu diluţia, este necesar ca volumul soluţiei a cărei conductibilitate se măsoară, să se modifice foarte puţin. Din această cauză concentraţia titrantului trebuie să fie de 10-20 ori mai mare decît a soluţiei ce se titrează. Pentru cazul în care volumul titrantului adăugat depăşeşte cu 2 % volumul de titrat, este necesar să se facă corecţia de volum prin înmulţirea valorii conductibilităţii găsite cu raportul $(V_e + V)/V_e$, în care V_e este volumul iniţial, iar V volumul titrantului adăugat.

In imediata vecinătate a punctului de echivalenţă, liniile ce descriu variaţia conductibilităţii pot fi curbate.

Punctul de echivalenţă în general se determină pe cale grafică prin intersectarea porţiunilor drepte ale curbelor de titrare sau pe cale analitică, prin calcul, rezolvînd ecuaţiile celor două drepte pentru punctul comun de intersecţie.

14.3.1. Determinarea acizilor tari prin titrare cu baze tari.

La titrarea acizilor tari cu baze tari, sau invers, punctul de echivalență este net (fig. 14.3) putînd fi ușor determinat.

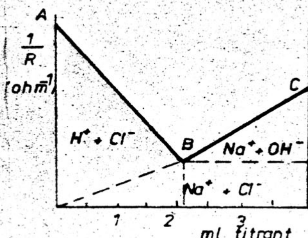
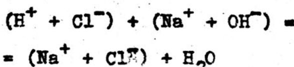


Fig. 14.3. Curba de titrare conductometrică a acidului clorhidric cu NaOH.

Exemplul tipic al unei astfel de titrări este determinarea HCl cu soluție standardizată de NaOH.



$$(H^+ + Cl^-) + (Na^+ + OH^-) = (Na^+ + Cl^-) + H_2O$$

Linia punctată reprezintă contribuția sării formate la conductibilitatea totală a soluției.

In fig. 14.3 se observă o descreștere a conductibilității soluției de-a lungul dreptei AB datorită neutralizării ionilor de H_3O^+ prin adăugarea titrantului. Această descreștere continuă pînă cînd H_3O^+ din soluție atinge valoarea dată de produsul ionic al apei, adică pînă la punctul de echivalență. După punctul de echivalență, de-a lungul dreptei BC, conductibilitatea crește datorită excesului de titrant adăugat (NaOH). Panta dreptei BC este mai mică decît panta dreptei AB datorită valorii $\lambda^{0}_{OH^-}$(= 198,6) mai mică față de cea $\lambda^{0}_{H_3O^+}$(= 349,8).

Reactivi necesari:

- soluție de HCl de concentrație aproximativ 0,1 N;
- soluție standardizată de NaOH 1 N;

Mod de lucru.

Se ia în lucru un volum exact măsurat (v_1 ml) de soluție HCl se diluează cu apă distilată, se imersează electrodul clopot în soluție în așa fel încît cele trei inele de platină ale electrodului să fie acoperite de soluție. Se calibrează aparatul pe scara de măsură pentru care pe cadranul instrumentului se obține o valoare bine citibilă. Se adaugă apoi volume de cîte 0,5 ml titrant, sub agitare continuă, măsurîndu-se

după fiecare porțiune de titrant adăugat conductibilitatea soluției în siemens (S), $1\ S = 1\ ohm^{-1}$, sau $mS = 10^{-3}\ S$, sau $\mu S = 10^{-6}\ S$. Se reprezeintă grafic conductibilitatea în funcție de volumul de titrant adăugat. Din intersecția celor două drepte care descriu variația conductibilității înaintea punctului de echivalență și după punctul de echivalență se determină, prin extrapolare, volumul de titrant consumat la echivalență (v_2 ml).

Se calculează concentrația soluției de HCl după relația:

$$C = \frac{N_{NaOH} \cdot v_2 \cdot E_{HCl}}{v_1}\ g\ HCl/litru$$

în care N = normalitatea soluției standardizate de NaOH; v_1 = volumul soluției de HCl luat în lucru; v_2 = ml soluție standardizată de NaOH consumat la titrare (volumul la echivalență), E_{HCl} = echivalentul gram al HCl.

Titrarea conductometrică a acizilor și bazelor tari decurge cu exactitate mare, înlătură eroarea de indicator, se pot titra și soluții colorate de acizi și baze, dar datorită proprietăților aditive ale conductibilității soluțiilor titrarea conductometrică este afectată de erori atunci cînd soluția este contaminată cu CO_2, SO_2, NH_3 etc. din atmosferă.

14.3.2. Determinarea acizilor slabi prin titrare cu baze tari.

Pentru exemplificare se consideră titrarea soluției de CH_3COOH de concentrație aproximativ 0,1 M cu soluție standardizată de NaOH de concentrație 1 N. Forma curbei de titrare este prezentată în fig. 14.4.

In prima parte a neutralizării conductibilitatea ionilor de hidrogen scade mult mai repede decît creșterea conductibilității ionilor Na^+ și CH_3COO^-. Ionii acetați, rezultați prin ionizarea sării, deplasează echilibrul de disociere a acidului acetic către moleculele nedisociate. Acest lucru are ca rezultat apariția unui minim în prima porțiune a curbei de titrare. Continuînd titrarea, conductibilitatea crește datorită acetatului de sodiu format. După punctul de echivalență (curba BC), cînd în soluție se introduce exces de NaOH, are loc o creștere accentuată a conductibilității datorită $\lambda^0_{OH^-}$ mari.

Poziţia minimului de pe curba de titrare este cu atît mai apropiată de punctul de echivalenţă, cu cît acidul este mai tare.

In jurul punctului de echivalenţă forma curbei de titrare este influenţată şi de hidroliza sării:



$CH_3COO^- + HOH \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$

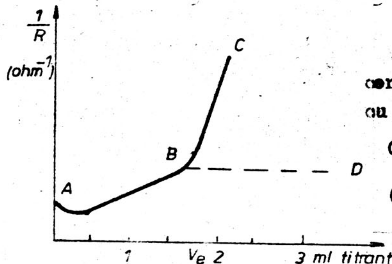
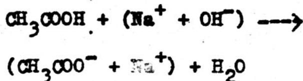


Fig. 14.4. Curba de titrare conductometrică a acidului acetic cu hidroxid de sodiu.



$CH_3COOH + (Na^+ + OH^-) \longrightarrow (CH_3COO^- + Na^+) + H_2O$

Datorită apariţiei ionilor OH^- în urma hidrolizei sării, se produce o creştere a conductibilităţii ceea ce duce la o rotunjire a curbei în apropierea punctului de echivalenţă. Volumul de titrant consumat la echivalenţă se determină prin extrapolarea celor două drepte ce descriu variaţia concentraţiei înainte şi după punctul de echivalenţă (fig. 14.4).

Tot în fig. 14.4 este indicată cu o linie punctată (BD) curba obţinută cînd se foloseşte ca titrant o bază slabă, NH_4OH, care produce o creştere neînsemnată a conductibilităţii după punctul de echivalenţă din cauza disocierii reduse.

Cînd titrantul este o bază slabă, hidroliza sării influenţează şi mai mult alura curbei de titrare, ducînd uneori la o deformare a curbei care împiedică determinarea punctului de echivalenţă.

Acizii foarte slabi cu pKa cuprins între 8 şi 10 se pot titra cu baze tari în limita erorilor admisibile. Aceşti acizi contribuie cu o cantitate neglijabilă la conductibilitatea soluţiei, conductibilitatea soluţiei fiind dată chiar de la începutul titrării de sarea formată. In vecinătatea punctului de echivalenţă se produce de asemenea rotunjirea curbei datorită creşterii concentraţiei ionilor OH^- proveniţi din hidroliza sării respective.

După punctul de echivalență, conductibilitatea crește rapid datorită excesului de bază tare adăugat.

Pentru a se observa clar punctul de inflexiune în cazul titrării acizilor și bazelor slabe este indicat a se folosi soluții relativ concentrate de titrant. Astfel este posibilă titrarea acizilor sau bazelor foarte slabe, cum ar fi: acidul boric -Ka = 10^{-10}; fenolul - Ka = 1.10^{-10}; piridina - Kb = $1,2.10^{-9}$.

Pentru diminuarea efectului hidrolizei asupra punctului de echivalență se pot folosi titrările conductometrice în medii neapoase sau parțial apoase. In prezența unui solvent organic hidroliza este redusă suficient de mult producîndu-se astfel o accentuare a liniarității curbei de titrare în vecinătatea punctului de echivalență.

Reactivii necesari, modul de lucru și calculele sînt ca și la titrarea acizilor tari cu baze tari.

14.3.3. Determinarea amestecurilor de acizi sau baze.

Un avantaj al titrării conductometrice îl constituie posibilitatea determinării amestecurilor de acizi tari și acizi de tărie medie (pKa = 3), acizi tari și acizi slabi (pKa = 7-8) cît și a amestecurilor de baze tari și baze slabe.

La titrarea amestecurilor de acizi tari și acizi slabi cu baze tari sau baze slabe curba de titrare prezintă două inflexiuni corespunzătoare celor două puncte de echivalență: prima inflexiune corespunzătoare punctului de echivalență titrării acidului tare și a doua inflexiune corespunzătoare punctului de echivalență titrării acidului slab (fig. 14.5).

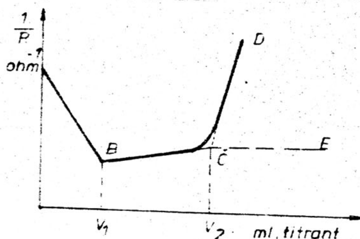
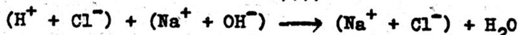


Fig. 14.5. Curba de titrare a amestecului de acid tare (HCl) și acid slab (CH_3COOH) cu NaOH sau NH_4OH.

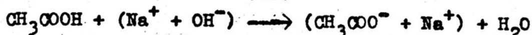
Pentru exemplificare se consideră determinarea unui amestec de HCl și CH_3COOH de concentrație aproximativ 0,1 N prin titrare cu soluție standardizată de NaOH 1 N.

La începutul titrării conductibilitatea scade liniar cu volumul de titrant adăugat, datorită neutrlizării acidului tare (poţiunea AB din fig. 14.5), după reacţia:



$$(H^+ + Cl^-) + (Na^+ + OH^-) \longrightarrow (Na^+ + Cl^-) + H_2O$$

Incepe apoi neutralizarea acidului slab (porţiunea BC fig. 14.5) după reacţia:



$$CH_3COOH + (Na^+ + OH^-) \longrightarrow (CH_3COO^- + Na^+) + H_2O$$

Conductibilitatea creşte uşor pînă la neutralizarea totală a CH_3COOH, datorită formării în soluţie a ionilor CH_3COO^-.

După al doilea punct de echivalenţă, adăugind exces de bază tare, conductibilitatea creşte brusc datorită excesului de OH^- pentru care $\lambda^o_{OH^-} = 198,6$ (porţiunea CD fig. 14.5).

Dacă titrarea se execută cu o bază slabă, după al doilea punct de echivalenţă conductibilitatea rămîne aproximativ constantă (porţiunea CE fig. 14.5) datorită disocierii reduse a NH_4OH.

Reactivi necesari:

- soluţie amestec de HCl CH_3COOH de concentraţie aproximativ 0,1 N;
- soluţie standardizată de NaOH, 1 N.

Pentru calculul concentraţiei soluţiei se folosesc relaţiile:

$$C_1 = \frac{N_{NaOH} \cdot E_{HCl} \cdot V_1}{V} \text{ g HCl/litru}$$

$$C_2 = \frac{N_{NaOH} \cdot E_{CH_3COOH} (V_2 - V_1)}{V} \text{ g } CH_3COOH\text{/litru}$$

Pentru titrarea acizilor foarte slabi în prezenţa acizilor tari, pentru a se observa ambele puncte de echivalenţă trebuie să se folosească ca titrant o bază tare. Dacă în acest caz se foloseşte ca titrant o bază slabă, hidroliza sării formate din acidul foarte slab şi baza slabă nu permite obţinerea celui de al doilea punct de echivalenţă distinct.

14.3.4. Determinarea acizilor poliprotici.

Acizii poliprotici se comportă în soluţie ca un amestec

de acizi slabi de tărie diferită, dar de concentrații egale. La titrarea cu o bază tare se va neutraliza mai întîi acidul la prima treaptă de ionizare și apoi acidul la cea de a doua treaptă de ionizare, dacă raportul constantelor de ionizare Ka_1/Ka_2 este $= 10^4$. Pentru neutralizarea la ultima treaptă a acidului polivalent se aplică toate considerațiile expuse la titrarea acizilor slabi cu baze tari.

Determinarea acidului fosforic.

Acidul fosforic ionizează în trepte: $K_1 = 7,52.10^{-3}$, $K_2 = 6,23.10^{-8}$, $K_3 = 1,30.10^{-12}$. Raportul constantelor de ionizare arată că acidul fosforic se poate titra cu o bază tare pînă la fosfat primar sau pînă la fosfat secundar. In treapta a treia, acidul fosforic este prea slab, astfel încît nu se poate titra pînă la fosfatul terțiar, din cauza creșterii concentrației ionilor OH^- proveniți din hidroliza Na_3PO_4 care vor deforma curba de titrare, împiedicînd determinarea punctului de echivalență.

Curba de titrare a H_3PO_4 de concentrație 0,1 N cu soluție standardizată de NaOH 1 N, este prezentată în fig. 14.6.

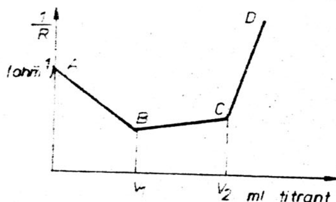
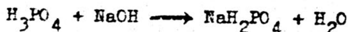


Fig. 14.6. Curba de titrare a acidului fosforic cu NaOH.

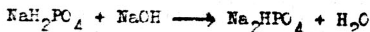
La începutul titrării conductibilitatea descrește datorită neutralizării ionilor H_3O^+ proveniți din ionizarea acidului fosforic în prima treaptă. Pe porțiunea AB a curbei de titrare are loc reacția:



$$H_3PO_4 + NaOH \longrightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$$

deci v_1 reprezintă volumul de titrant consumat la titrarea acidului fosforic pînă la fosfat primar.

Porțiunea BC de pe curba de titrare corespunde reacției:



$$NaH_2PO_4 + NaOH \longrightarrow Na_2HPO_4 + H_2O$$

conductibilitatea crește datorită creșterii concentrației Na^{+}. în soluție, v_2 reprezentînd volumul de titrant consumat la titrarea acidului fosforic pînă la fosfat secundar. După acest punct conductibilitatea crește sensibil cu adăugarea titrantului datorită formării în soluție a ionilor OH^{-} prin hidroliza fosfatului secundar.

Calculul concentrației soluției de H_3PO_4 titrat se face cu ajutorul relației:

$$C = \frac{N_{NaOH} \cdot E_{H_3PO_4} \cdot V_1}{n} \text{ g } H_3PO_4\text{/litru}$$

$$\text{sau } C = \frac{N_{NaOH} \cdot E_{H_3PO_4} \cdot V_2}{n} \text{ g } H_3PO_4\text{/litru}$$

în care: n = ml soluție H_3PO_4 luați în lucru, N_{NaOH} = normalitatea soluției de titrant, V_1 = ml titrant consumat la primul punct de echivalență, V_2 = ml titrant consumat la cel de al doilea punct de echivalență.

14.3.5. Titrarea prin reacții de precipitare.

Reacțiile de precipitare pot fi folosite în titrările conductometrice pe baza scoaterii unui ion din soluție și înlocuirea lui cu un alt ion din titrant.

In acest caz exactitatea determinărilor este dată de viteza formării precipitatelor, de solubilitatea precipitatelor și de fenomenul de coprecipitare.

Cu cît solubilitatea precipitatului format este mai mare, cu atît curba este mai rotunjită în jurul punctului de echivalență. Pentru obținerea unor curbe nete este necesar să se folosească soluții concentrate.

In fig. 14.7 este redată curba de titrare a $AgNO_3$ cu NaCl.

In figura 14.7 este redată influența solubilității AgCl asupra punctului de echivalență, pentru diferite concentrații ale $AgNO_3$.

Cationul titrantului trebuie să fie astfel ales încît conductibilitatea cationului care precipită și deci care este scos din sistem, să fie mai mare decît a celui cu care se face titrarea.

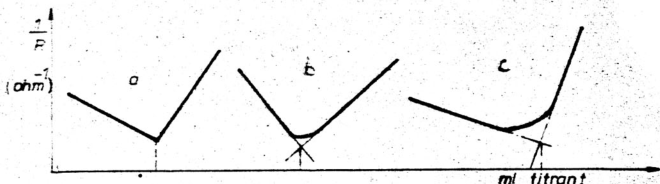


Fig. 14.7. Titrarea conductometrică a $AgNO_3$ cu NaCl.
a) $AgNO_3$ 10^{-2} M cu NaCl 1 M; b) $AgNO_3$ 10^{-3} M cu NaCl 1 M;
c) $AgNO_3$ 10^{-4} M cu NaCl 1 M.

In titrările conductometrice prin reacţii de precipitare trebuie să se ţină seama de o serie de factori care pot produce erori. Astfel precipitatul poate adera la suprafaţa electrodului avînd ca efect rotunjirea curbei de titrare în domeniul punctului de echivalenţă.

Efect asemănător produce fenomenul de coprecipitare, sau formarea unui precipitat cu compoziţie neconstantă.

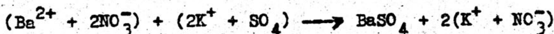
In multe cazuri se poate micşora solubilitatea prin adăugare de solvenţi neapoşi, de exemplu, la titrarea Pb^{2+} cu SO_4^{2-}, se poate folosi alcool etilic.

Titrarea conductometrică prin reacţii de precipitare poate fi aplicată şi la titrarea unui amestec de ioni diferiţi cu acelaş reactiv cu condiţia ca precipitatele formate să aibă solubilitate diferită. De exemplu se poate determina un amestec de Cl^- şi Br^- prin titrare cu $AgNO_3$. Solubilitatea AgCl este $1,3.10^{-5}$ moli/l iar a AgBr $5,8.10^{-7}$ moli/l. Va precipita mai întîi AgBr avînd solubilitatea mai mică şi apoi AgCl.

14.3.6. Determinarea unui amestec de Ba^{2+} şi Pb^{2+}.

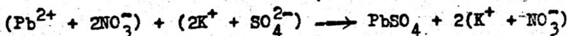
Titrarea conductometrică a acestui amestec de cationi este posibilă prin titrare cu K_2SO_4, deoarece solubilitatea $BaSO_4$ este 1.10^{-5} moli/l, iar a $PbSO_4$ $1,5.10^{-4}$ moli/l, iar $\lambda^{o}_{Ba^{2+}}$ = 63,6 , $\lambda^{o}_{Pb^{2+}}$ = 73,0 şi $\lambda^{o}_{K^+}$ = 73,5.

Va precipita mai întîi Ba^{2+} sub formă de $BaSO_4$, timp în care conductibilitatea va creşte pentru că ionii de Ba^{2+} sînt scoşi din soluţie şi înlocuiţi cu ionii K^+ care au conductibilitate mai mare. Reacţia de precipitare este:



$$(Ba^{2+} + 2NO_3^-) + (2K^+ + SO_4) \longrightarrow BaSO_4 + 2(K^+ + NO_3^-)$$

Adăugînd în continuare K_2SO_4, conductibilitatea rămîne constantă atît timp cît va precipita ionul Pb^{2+}, deoarece $^{o}Pb^{2+}$ $^{o}K^{+}$.



$$(Pb^{2+} + 2NO_3^-) + (2K^+ + SO_4^{2-}) \longrightarrow PbSO_4 + 2(K^+ + NO_3^-)$$

După precipitarea totală a ionilor Pb^{2+}, adăugînd exces de K_2SO_4 conductibilitatea va creşte.

Curba de titrare va fi de forma celei prezentate în fig. 14.8.

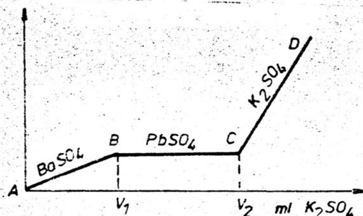


Fig. 14.8. Titrarea amestecului de Ba^{2+} şi Pb^{2+} cu K_2SO_4.

<u>Mod de lucru.</u>

Se iau în lucru 10 - 15 ml amestec azotat de bariu şi azotat de plumb de concentraţie aproximativ 0,1 M (în fiecare ion), se diluează, se adaugă 5 ml alcool etilic absolut şi se titrează cu soluţie standard de K_2SO_4 1 M.

Din curba de titrare se determină volumele V_1 respectiv V_2 de K_2SO_4 consumate la titrarea Ba^{2+} şi respectiv Pb^{2+}.

Calculul concentraţiei soluţiei de analizat se face cu ajutorul relaţiei:

$$C_1 = \frac{M_{K_2SO_4} \cdot V_1 \cdot M_{Ba^{2+}}}{V} \text{ g } Ba^{2+}/\text{litru}$$

$$C_2 = \frac{M_{K_2SO_4} \cdot V_2 \cdot M_{Pb^{2+}}}{V} \text{ g } Pb^{2+}/\text{litru}$$

în care $M_{K_2SO_4}$ = molaritatea soluţiei de K_2SO_4,

V_1 şi V_2 = volumele de titrant corespunzătoare celor două puncte de echivalenţă,

V = ml soluţie de analizat luată în lucru,

$M_{Ba^{2+}}$ şi $M_{Pb^{2+}}$ = masele atomice.

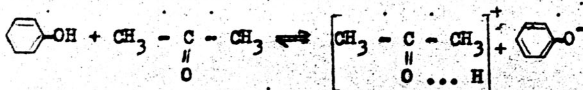
Titrările conductometrice prin reacţii de precipitare pot fi combinate şi cu titrările conductometrice prin reacţii de neutralizare, făcînd posibilă determinarea unor amestecuri de componenţi cum ar fi: H_2SO_4 şi K_2SO_4 titraţi conductometric cu $Ba(OH)_2$. Curba de titrare în acest caz prezintă două puncte de echivalenţă, primul corespunzător neutralizării acidului şi al doilea precipitării $BaSO_4$ provenit din K_2SO_4.

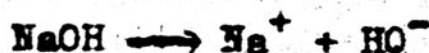
Titrarea conductometrică poate fi utilizată şi în cazul reacţiilor de complexare, dacă complecşii formaţi au o stabilitate mare. De exemplu ionii Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+} pot fi determinaţi prin titrare complexonometrică cu complexon III (sarea disodică a acidului etilendiaminotetraacetic).

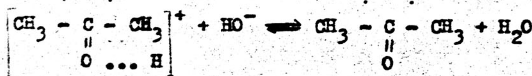
14.3.7. Determinarea fenolului prin titrare conductometrică în înaltă frecvenţă, în mediu de acetonă.

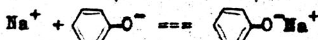
Fenolul avînd un caracter foarte slab acid, în soluţie apoasă nu poate fi titrat cu o soluţie standardizată de hidroxid de sodiu. In mediu de acetonă se măreşte caracterul acid al fenolului, acesta putînd fi titrat conductometric în înaltă frecvenţă cu o soluţie apoasă de hidroxid de sodiu.

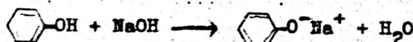
In mediu de acetonă au loc echilibrele:











Mod de lucru.

Se dizolvă 9,4 g fenol în 50 cm^3 apă distilată şi se com-

pletează cu acetonă pînă la 1000 cm^3. La 5-10 cm^3 soluţie fenol-acetonă se adaugă 20 cm^3 soluţie apoasă NaOH 0,1 n, se agită şi se titrează în paharul aparatului pentru titrarea în înaltă frecvenţă (oscilometru) cu o soluţie apoasă de HC 1 n. Se citesc indicaţiile aparatului după adăugarea a cîte 0,5 cm^3 acid clorhidric 1,0 n.

Curba de titrare este prezentată în figura 14.9.

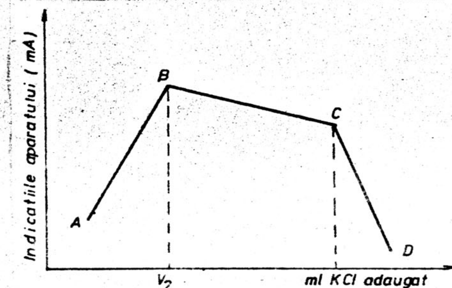
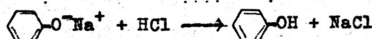


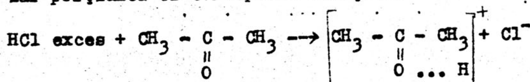
Fig. 14.9. Curba de titrare în înaltă frecvenţă a fenolului în mediu de acetonă.

Porţiunea AB corespunde neutralizării excesului de hidroxid de sodiu, porţiunea BC corespunde reacţiei:



$$C_6H_5-O^-Na^+ + HCl \longrightarrow C_6H_5-OH + NaCl$$

iar porţiunea CD corespunde reacţiei:



$$HCl \text{ exces} + CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \longrightarrow \left[CH_3-\underset{\underset{O\,...\,H}{\|}}{C}-CH_3\right]^+ + Cl^-$$

ceea ce explică micşorarea conductibilităţii.

Din grafic se determină volumul V_2 de HCl care neutralizează excesul de NaOH adăugat.

Pentru determinarea cantităţii de fenol din probă se utilizează relaţia:

$$\% \text{ fenol} = \frac{V_1 N_{NaOH} - V_2 N_{HCl}}{1000} \cdot \frac{E_{fenol}}{V} \cdot \frac{V}{a} \cdot 100$$

în care: V_1 este volumul de NaOH adăugat, N_{NaOH} - normalitatea soluţiei de NaOH, V_2 - volumul soluţiei de HCl de normalitate N_{HCl}, consumat la titrarea excesului de NaOH, E_{fenol} - echivalentul gram al fenolului, v - volumul probei de analizat, V - volumul balonului cotat, a - grame probă dizolvată în flaconul cotat.

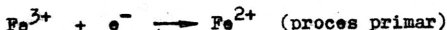
In practica analitică, pentru a putea compara conductibilitatea unor electroliţi, unitatea de conductibilitate se exprimă pe bază de echivalenţă. Se defineşte conductibilitatea echivalentă a unei soluţii de electrolit (λ), conductibilitatea specifică a unei soluţii care conţine un echivalent gram pe cm^3 (distanţa dintre electrozi de un cm şi secţiunea atît de mare încît să cuprindă un echivalent gram de substanţă).

15. METODE COULOMETRICE DE ANALIZA

15.1. Generalităţi

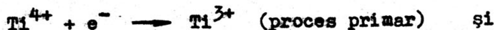
Metodele coulometrice de determinare cantitativă a unui component în soluţie, utilizează procesul de electroliză şi se bazează pe măsurarea cantităţii de electricitate consumată în timpul electrolizei, fie pentru desfăşurarea cantitativă a reacţiei de oxidare sau de reducere a componentului la unul dintre electrozi, fie pentru desfăşurarea reacţiei de generare prin electroliză a reactivului titrant corespunzător componentului respectiv, în cantitate echivalentă sau cantitatea de component care se determină.

Dacă determinarea coulometrică implică în timpul electrolizei un transfer de electroni direct între electrod şi componentul de determinat, determinarea coulometrică se numeşte primară sau directă. De exemplu reducerea directă a componentului de determinat, ionul Fe(III) la catod:

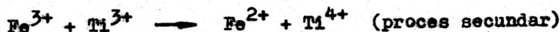


$$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+} \quad \text{(proces primar)}$$

Cînd transferul de electroni este mijlocit de un intermediar care generează prin electroliză reactivul titrant ce reacţionează apoi cu componentul de determinat, determinarea coulometrică se numeşte indirectă, secundară sau titrare coulometrică. De exemplu reducerea indirectă a componentului de determinat, ionul Fe(III) cu ionul Ti(III) generat prin electroliză într-un proces primar, din Ti(IV):



$$Ti^{4+} + e^- \longrightarrow Ti^{3+} \quad \text{(proces primar)} \quad \text{şi}$$



$$Fe^{3+} + Ti^{3+} \longrightarrow Fe^{2+} + Ti^{4+} \quad \text{(proces secundar)}$$

Ti^{4+} = intermediar coulometric

In determinarea coulometrică secundară este necesar ca pentru cele două reacţii electrochimice care au loc, în exemplul de mai sus, cantitatea de electricitate consumată să fie echivalentă cu a reacţiei globale:



$$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}$$

Proporționalitatea dintre cantitatea de electricitate consumată și cantitatea de component determinată este respectată numai dacă reacția care se desfășoară la electrod în timpul electrolizei decurge cu un randament de curent de 100 %, aceasta echivalează cu faptul că la electrod nu se desfășoară "reacții parazite".

Asigurarea unui randament de curent de 100 % se realizează prin stabilirea (controlul) corespunzătoare a potențialului electrodului de lucru. In funcție de modul în care se realizează acest lucru distingem două procedee coulometrice:

- procedeul coulometric la potențial constant al electrodului și intensitate variabilă, numit procedeu coulometric potențiometric;
- procedeul coulometric la potențial variabil și intensitate constantă de curent, numit procedeu coulometric amperostatic.

In coulometria potențiostatică, potențialul electrodului se stabilizează extern prin reglarea continuă a tensiunii aplicată celulei de electroliză.

In timpul electrolizei are loc transferul de electroni direct între componentul de determinat și unul dintre electrozi, a cărui potențial se menține constant față de un electrod de referință.

Intensitatea curentului descrește exponențial în conformitate cu relația:

$$i_t = i_o \cdot e^{-Kt}$$

$$Q_t = \int_o^t i_t \cdot dt$$

în care: $i_o; i_t$ = intensitatea curentului în momentul inițial, respectiv la timpul (t),(amperi); Q_t = cantitatea de electricitate care trece prin celulă pînă la timpul (t) (coulombi); t= timpul de electroliză (secunde); K= constantă.

In coulometria amperostatică potențialul electrodului de lucru se stabilizează intern cu ajutorul unui intermediar coulometric, pentru că prin electroliza acestui intermediar se generează reactivul titrant, acest procedeu se numește și titrare coulometrică.

Intermediarul coulometric poate fi o substanță adecvată care se introduce în celula de electroliză sau poate fi chiar solventul sau materialul electrodului.

Dacă în titrarea coulometrică reactivul titrant este generat chiar în celula unde se află soluția cu componentul de determinat, procedeul se numește titrare coulometrică cu generare internă. Dacă generarea reactivului titrant se efectuează în exteriorul celulei cu soluția de analizat, procedeul se numește titrare coulometrică cu generare externă.

In titrarea coulometrică momentul de echivalență se pune în evidență, potențiometric, amperometric, fotometric sau cu ajutorul indicatorilor adecvați.

Pentru calculul cantității de component titrată se determină cantitatea de electricitate (Q) prin măsurarea timpului de electroliză corespunzător momentului de echivalență, deoarece intensitatea curentului de electroliză este constantă:

$Q_t = i \cdot t$ (coulombi), în care

i = intensitatea curentului de electroliză, (amperi); t =timpul de electroliză,(secunde).

Cantitatea de electricitate (Q) se poate măsura și direct la coulometru. Se calculează apoi cantitatea de component titrată egală cu Q/F echivalenți:

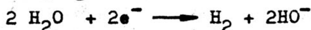
$$F = 1 \text{ Faraday} = 96.487 \text{ coulombi}$$

15.2. Titrări coulometrice

15.2.1. Titrarea coulometrică amperostatică a H_2SO_4 cu HO^- generat intern

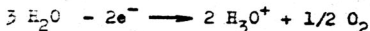
Titrarea are drept scop determinarea concentrației unei soluții de H_2SO_4 și se bazează pe generarea de HO^- prin electroliza unei soluții de Na_2SO_4.

La catod are loc reacția de formare a hidrogenului, în spațiul catodic se generează ioni de HO^-



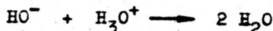
$$2\ H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2HO^-$$

La anod are loc reacția de formare a oxigenului; în spațiul anodic se generează ionii de H_3O^+



$$3\ H_2O\ -\ 2e^- \longrightarrow 2\ H_3O^+ + 1/2\ O_2$$

Datorită formării ionilor de H_3O^+ în spaţiul anodic acesta trebuie separat de spaţiul de titrare al H_2SO_4 lucru care se realizează cu ajutorul unei frite. In felul acesta ionii de HO^- generaţi electrolitic în spaţiul catodic vor titra numai ionii de H_3O^+ proveniţi din ionizarea acidului:



$$HO^- + H_3O^+ \longrightarrow 2\ H_2O$$

<u>Aparatură şi reactivi</u>

- Coulometru electronic; -celulă de electroliză; -electrozi de platină; -întrerupător; -agitator magnetic; -frită; -cronometru; sulfat de sodiu,soluţie 1M; -fenolftaleină, soluţie alcoolică 1%

<u>Modul de lucru</u>. Din soluţia de H_2SO_4 a cărei concentraţie se determină, se măsoară un volum (Vi) ml soluţie care se aduce la semn într-un balon cotat de capacitate (Vb) ml. Din această soluţie se măsoară cote părţi (Vp) ml într-un pahar cilindric de 250 ml (1). Se diluează proba de acid cu un volum corespunzător de apă distilată. Se adaugă aprox.10 ml soluţie de Na_2SO_4 1M şi 1-2 picături soluţie de fenolftaleină. In soluţie se introduc cei doi electrozi de Pt (2= anodul, 3= catodul) şi miezul magnetic (4) Pentru separarea spaţiului anodic de cel catodic, anodul se montează în frită (5) în care se introduce de asemenea soluţie de Na_2SO_4 1M. Celula de electroliză se leagă în serie cu coulometrul (6) şi întrerupătorul (7). Se porneşte agitatorul, se închide circuitul şi simultan cu fixarea intensităţii curentului de electroliză la valoarea (care se menţine constantă) între 25-60 mA se porneşte şi cronometrul.

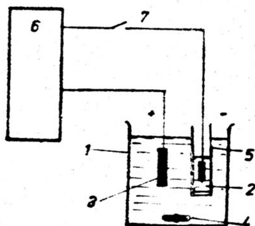


Fig.15.1. Schema instalaţiei de titrare coulometrică.

Se efectuează titrarea (adică generarea ionilor de HO^- prin electroliză) pînă la virajul fenolftaleinei în soluţie, moment în care se opreşte cronometrul şi după aducerea intensi-

tății curentului la zero se întrerupe circuitul cu ajutorul întrerupătorului. Se oprește și agitarea. Electrozii și frita, după ce se scot din soluție se spală cu apă distilată, la fel și agitatorul magnetic.

Interpretarea rezultatelor experimentale

- Se calculează cantitatea de electricitate (Q) în coulombi și cantitatea de H_2SO_4 titrată (în vali) din cota parte de (Vp) ml soluție; apoi se calculează normalitatea soluției inițiale de H_2SO_4,
- Din aceeași soluție se vor măsura cote părți a cîte (Vp) ml în flacoane conice de 300 ml și se va titra cu soluție de 0,1 N de NaOH în prezența aceluiași indicator;
- Se va calcula normalitatea soluției de H_2SO_4 și se va compara cu cea determinată prin titrare coulometrică.

Rezultatele măsurătorilor și determinărilor efectuate se vor trece în tabelul 1 și 2.

$$M_{H_2SO_4} = 98,00$$

Tabelul 1. Titrare coulometrică

Vi ml	Vb ml	Vp ml	Nr. probă	i A	t sec	Q=i.t coulombi	Nr.vali H_2SO_4tit. Q/F	Concentrația sol. de H_2SO_4 N

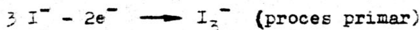
Tabelul 2. Titrare cu soluție de NaOH 0,1 n

Vi ml	Vb ml	Vp ml	Nr. probă	V (echiv) ml	Conc. NaOH 0,1N	Nr.vali H_2SO_4 titr.	Concentrația H_2SO_4 N

15.2.2. Titrarea coulometrică amperostatică a As(III) cu Iod (I_3^-) generat intern

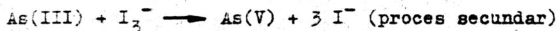
Se va determina cantitatea de As(III) dintr-o probă luată în analiză, (V) ml soluție, prin titrare cu I_3^- generat intern prin electroliză în urma oxidării iodurii pe anod de Pt.

<u>Reacţia la anod</u> constă în generarea iodului:



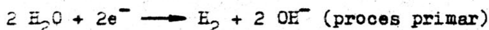
$$3\ I^- - 2e^- \longrightarrow I_3^- \quad \text{(proces primar)}$$

Iodul va oxida As(III) la As(V):



$$As(III) + I_3^- \longrightarrow As(V) + 3\ I^- \quad \text{(proces secundar)}$$

<u>La catod</u> are loc reacţia de formare a hidrogenului:



$$2\ H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2\ OH^- \quad \text{(proces primar)}$$

pH-ul soluţiei poate fi cuprins între 7,0-8,5. In soluţie mai alcalină iodul disproporţionează. In mediu puternic acid este necesar să se îndepărteze oxigenul dizolvat (prin barbotare cu azot) deoarece poate oxida iodura de potasiu, dînd erori la determinare în minus. Momentul echivalenţei se marchează cu ajutorul amidonului.

<u>Aparatură şi reactivi</u>

Coulometru, -celulă de electroliză, -electrozi de platină -întrerupător, -agitator magnetic, -bicarbonat de sodiu, iodură de potasiu soluţie 1M, -amidon soluţie 1%.

<u>Modul de lucru</u>. Se realizează montajul din figura 14.1. Intr-un pahar cilindric (1) de 150 ml se introduce: 50 ml apă distilată, 3,5 g $NaHCO_3$ (pentru crearea pH-ului optim),apoi 5 ml soluţie 1M de KI şi 1-2 ml soluţie de amidon 1%.

Se introduc apoi cei doi electrozi de Pt (2=anodul, 3=catodul) şi miezul magnetic (4). Celula de electroliză se leagă în serie cu coulometrul (6) şi întrerupătorul (7).

Se porneşte agitatorul magnetic, se închide circuitul, se fixează intensitatea curentului la 9-10 mA şi se electrolizează soluţia (1-2 secunde) pînă la virajul în albastru datorită iodului format, după care se opreşte electroliza, reducînd la zero intensitatea curentului.

In această soluţie se introduce proba de As(III) care urmează a fi titrată (V_1) ml (soluţia se va decolora). Se fixează intensitatea curentului de electroliză la o valoare constantă (între 50-100 mA) şi simultan se porneşte cronometrul. Se titrează pînă la un nou viraj al indicatorului în soluţie, care corespunde echivalenţei. In acest moment se opreşte cronometrul, se

aduce la zero intensitatea curentului şi se întrerupe circuitul.

In această titrare nu mai este necesară separarea spaţiului anodic de cel catodic, deoarece produşii obţinuţi prin electroliză nu deranjează determinarea.

Interpretarea rezultatelor experimentale

- Se calculează cantitatea de electricitate (Q) în coulombi şi cantitatea de As(III) titrată (în vali) din (V_1) ml soluţie; apoi se calculează masa de As(III) titrată.

- Probe identice de As(III) se vor titra cu o soluţie de iod 0,01 N în prezenţa amidonului. Soluţiei de As(III) adusă la un pH aproximativ neutru i se adaugă 1-1,5 g $NaHCO_3$, 1-2 ml soluţie de amidon şi se titrează cu iod pînă la virajul în albastru persistent. Se calculează masa de As(III) titrată. Se vor compara rezultatele obţinute cu cele două metode. M_{As}= 74,92.

Rezultatele măsurătorilor şi determinărilor efectuate se vor trece în tabelele 3 şi 4.

Tabelul 3. Titrarea coulometrică

Nr. probă	Volum probă V, ml	i amperi	t (sec)	Q=i.t (coulombi)	Nr.vali de As(III) titrată Q/F	Masa de As(III) titrată (g)

Tabelul 4. Titrarea soluţiei de I_3^- 0,01 N

Nr. probă	Volum probă V,(ml)	$V_{echiv.}$ (ml)	Concentraţia I_3^- 0,01 N	Nr. vali de As(III) titrat	Masa de As(III) titrată (g)

16. SPECTROMETRIA DE EMISIE ATOMICA

16.1. Generalități

Spectroscopia de emisie se ocupă cu prelucrarea semnalului radiant emis de către sistemul de analizat, adus în prealabil într-o stare excitată cu ajutorul unei surse energetice. Procesul de emisie a radiațiilor se datorește excitării electronilor cu anumite surse energetice. Electronul excitat trece de pe un nivel inferior (stare fundamentală) pe un nivel superior (stare excitată). In această stare excitată rămîne un timp foarte scurt , 10^{-8} s , după care revine în starea energetică normală, cu emiterea radiației monocromatice, a cărei frecvență se determină după relația :

$$E_n - E_m = E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \qquad (16.1)$$ în care

ν - frecvența radiației emise ; h= constanta lui Plank egală cu $6,625.10^{-27}$ erg/sec ; λ - lungimea de undă măsurată în Å (angström) E_n - starea energetică excitată ; E_m - starea energetică inițială

Dacă se ține seama de numărul de undă $\bar{\nu}= 1/\lambda$ și de relația (16.1) se poate scrie :

$$\bar{\nu} = \frac{E_n}{h\,c} - \frac{E_m}{h\,c} \qquad (16.2)$$

Raportul E/hc se mai numește <u>termen spectral</u> și se notează cu T . Relația (16.2) devine :

$$\bar{\nu} = T_n - T_m \qquad (16.3)$$

Relația (16.3) reprezintă expresia matematică a principiului de combinare a lui Ritz : <u>fiecare tranziție electronică poate fi descrisă ca o combinare între doi termeni spectrali</u> .

Rezultă că există o regularitate în distribuția liniilor spectrale,acestea putînd fi grupate în serii ce converg spre lungimi de undă tot mai mici, pînă ce ajunge la limitele seriei. Fiecare serie de linii prezintă termenul spectral comun T_m și termenul spectral variabil T_n .Rezultă că spectrele fiecărui element sînt constituite dintr-un număr de linii ale căror caracteristici depind de mărimile potențialului de excitare și structura atomilor (masa și sarcina nucleului, numărul de electroni și altele). In cazul elementelor grele numărul de linii emise poate ajunge de ordinul miilor (Fe,Mo,W,Ti etc) .

La bazele analizei spectrale de emisie stau două fenomene:

1. atomii fiecărui element sînt caracterizați prin linii spectrale specifice ;

2. intensitatea fiecărei linii spectrale depinde de concentrația atomilor în plasma în care are loc excitarea .

Primul fenomen stă la baza analizei calitative, iar cel de al doilea la baza determinărilor cantitative.

Linii spectrale utilizate în analiză

Pentru fiecare atom, cel mai ușor se produc tranzițiile de la nivelul fundamental (neexcitat) la primul nivel excitat. De aceea și tranzițiile inverse, însoțite de emisie se produc cel mai frecvent în același mod. Aceste linii au căpătat denumirea de linii de rezonanță , ele fiind liniile cu intensitatea cea mai mare din spectrul fiecărui element.

Liniile de rezonanță fiind cele mai intense din spectru , prezintă o importanță deosebită atît pentru determinările calitative cît și pentru determinarea unor concentrații foarte mici de elemente, însă nu în toate cazurile se pot utiliza, fie din cauza domeniilor de lungime de undă inaccesibile studiului, fie că apar în domenii în care placa fotografică nu este sensibilă, putîndu-se utiliza în acest caz și alte linii caracteristice.

Liniile caracteristice fiecărui element se numesc linii analitice . In afara acestor linii se mai pot folosi : liniile analitice de control, liniile analitice ajutătoare , care apar la ridicarea conținutului de element. Toate aceste linii sînt tabelate sau trecute în atlase sau cataloage spectrale. In anexa 2 . sînt trecute liniile analitice și de control ale unor elemente .

Analiza spectrală cantitativă se bazează pe relația dintre intensitatea liniei spectrale emise (I_t) și concentrația elementului (C) în vaporii din sursa de iluminare, redată prin ecuația :

$$I_t = K\,C^b \qquad (16.4)$$

în care K este o constantă ce depinde de mai mulți factori, iar b este coeficientul de autoabsorbție.

Logaritmînd expresia (16.4) se obține :

$$\log I_t = b \log C + \log K \qquad (16.5)$$

Din dreapta reprezentată de ecuația (16.5) se pot determina coeficienții b și K .

Dependenţa dintre I_t şi C se poate realiza prin mai multe procedee, din care amintim : metoda curbei de etalonare, metoda celor trei linii, metoda sectorului logaritmic. Aceste metode vor fi descrise la capitolele respective.

16.2. Spectrometria de emisie atomică în flacără

16..2.1. Principiul metodei, caracteristici, flacăra sursă spectrală

Spectrometria de emisie atomică în flacără (flamfotometria) se bazează pe excitarea termică a atomilor metalelor prin energia primită de la o flacără şi măsurarea intensităţii radiaţiilor caracteristice atomilor excitaţi cu un detector fotoelectric .

Comparativ cu alte surse de excitare, flacăra prezintă următoarele caracteristici :

- temperatura mai coborîtă permite excitarea unui număr limitat de atomi (ale căror potenţiale de excitaţie sînt mai mici de 5 eV) ;
- spectrele obţinute au un număr redus de linii , ceea ce face posibilă separarea spectrală cu o aparatură relativ ieftină ;
- în flacără se realizează condiţii constante de excitare şi alimentare cu substanţa de analizat, ceea ce conduce la determinări rapide, reproductibile şi precise .

Prin mărirea temperaturii flăcării şi perfecţionarea tehnicilor de descompunere a spectrului s-a ajuns ca numărul elementelor ce pot fi determinate prin această metodă să crească la circa 4o .

Flacăra folosită ca sursă spectrală, se obţine prin arderea unui amestec de gaz combustibil (carburant) cu aer sau oxigen (comburant), într-un arzător .

Temperatura flăcării variază în funcţie de amestecul gazos utilizat şi de raportul de amestecare a gazului combustibil cu aerul sau oxigenul .

Temperaturile maxime ale diferitor flăcări sînt prezentate în tabelul 16.1.

Tabel 16.1. Temperatura maximă a diverselor flăcări

Carburant	Comburant	Reacţia	Căldura degajată, kcal/mol	Temperatura, °C
Oxid de carbon	oxigen aer	$CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$	- 68	2350 1900
Hidrogen	oxigen aer	$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$	- 58	2660 2000
Metan	oxigen aer	$CH_4+2O_2 \rightarrow CO_2+2H_2O$	-191,8	2677 1875
Propan	oxigen aer	$C_3H_8+5O_2 \rightarrow 3CO_2+4H_2O$	-530	2850 1925
Acetilenă	oxigen aer	$C_2H_2+O_2 \rightarrow 2CO+H_2$	-106,7	3100 2100

Pentru a servi drept sursă spectrală flacăra trebuie să îndeplinească urmăroarele condiţii :

- să nu prezinte spectru propriu sau acesta să fie cît mai redus ;
- să funcţioneze liniştit ;
- să permită introducerea uniformă a probei ;
- să nu aibă caracter nociv .

In metodele curente de analiză prin emisie, absorbţie şi fluorescenţă atomică, soluţiile de analizat sînt fin dispersate sub formă de aerosoli cu diametrul sub 20-30 μ şi introduse în flacără cu ajutorul unui curent de aer sau oxigen comprimat .

Pulverizarea trebuie să dea naştere la picături uniforme extrem de fine, care să nu condenseze pe pereţii conductelor , să formeze aerosoli stabili ce se dispersează cît mai omogen în gazul de combustie şi livrează o flacără liniştită. Se realizează o pulverizare cu atît mai fină cu cît viteza aerului este mai mare şi cu cît tensiunea superficială şi vîscozitatea lichidului sînt mai mici .

In flacără au loc o serie de procese şi echilibre şi anume : evaporarea solventului, disocierea combinaţiei de analizat, excitarea atomilor, ionizarea, asocierea, autoabsorbţia, difuzia. Schematic aceste procese pot fi reprezentate astfel :

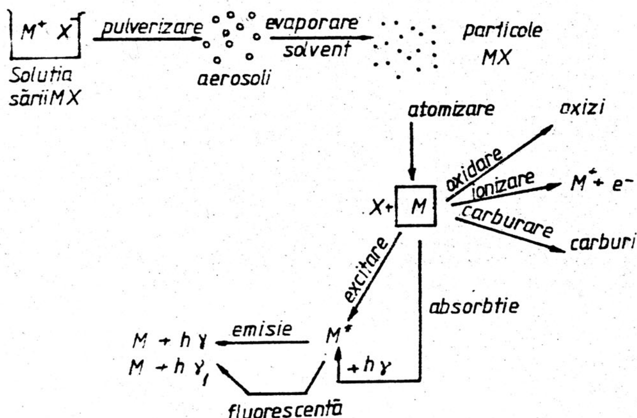


Fig.16.1. Schema proceselor ce au loc la introducerea unei substanțe în flacără

Fenomenele de oxidare, ionizare, carburare, absorbție sînt nedorite în fotometria de emisie și de aceea parametrii de flacără trebuie reglați corespunzător pentru a le diminua sau înlătura .

Din cele prezentate este evident că pentru obținerea unor rezultate corecte, reproductibile, trebuie ca, în cadrul aceleiași serii de determinări, condițiile reacțiilor care au loc în flacără că fie menținute identice .

Legile de bază

Intensitatea liniei spectrale (radiației emise), I , depinde de numărul atomilor care participă la tranziții în unitatea de timp, n , precum și de energia radiantă emisă , $h\nu$.

$$I = nh\nu \qquad (16.6)$$

Pe de altă parte , dacă în sursa de excitare se stabilește un echilibru termic, atunci numărul atomilor excitați, N_n

la nivelul energetic E_n este dat de relaţia lui Boltzmann :

$$N_n = N_o \frac{g_n}{g_o} e^{-\frac{E_n}{KT}} \qquad (16.7)$$

unde :

N_o - numărul total al atomilor la nivelul energetic E_o, din unitatea de volum ;

g_n şi g_o - ponderile statistice ale atomilor cu energiile E_n şi E_o.

K - constanta lui Boltzmann = 1,38o47 ergi.grad^{-1}

T - temperatura absolută .

Deoarece nu toţi atomii excitaţi emit radiaţii, se introduce coeficientul de probabilitate al lui Einstein, A_{n_o} , ce caracterizează probabilitatea ca atomul excitat să treacă de la starea E_n la starea E_o prin emisie :

$$n = A_{n_o} \cdot N_n \qquad (16.8)$$

Intensitatea radiaţiei emise va fi :

$$I = A_{n_o} \cdot N_o \cdot \frac{g_n}{g_o} \cdot e^{-\frac{E_n}{KT}} \cdot h\nu \qquad (16.9)$$

Conform acestei relaţii, intensitatea radiaţiei corespunzătoare unei anumite linii spectrale este direct proporţională cu numărul atomilor introduşi, N_o, deci cu concentraţia metalului în probă. La o concentraţie constantă a atomilor excitaţi intensitatea liniei spectrale depinde de energia nivelului excitat şi de temperatura sursei de excitare. Intensitatea emisiei este mai mare pentru tranziţii între nivele energetice apropiate şi creşte cu temperatura sursei .

In flăcările obişnuite (1ooo - 3ooo °C) numai un număr foarte mic din numărul total de atomi prezenţi în flacără sînt excitaţi. Majoritatea atomilor fiind în stare fundamentală , N_o poate fi exprimat şi în funcţie de presiunea parţială a speciei metalice respective în flacără ;

Pe baza legii gazelor : $P_M = N_o KT$ (16.1o)

Inlocuind valoarea lui N_o în relaţia ce dă intensitatea emisiei se obţine relaţia de bază a analizei cantitative prin fotometrie de flacără :

$$I = P_M \frac{h\nu}{KT} A_{n_o} \cdot \frac{g_n}{g_o} e^{-\frac{E_n}{KT}} \qquad (16.11)$$

16.2.2. Aparatură și dispozitive utilizate

Orice fotometru de flacără se compune din patru dispozitive principale :

1) dispozitivul de atomizare și excitare ce cuprinde regulatoarele de presiune a gazelor, sistemul de pulverizare și arzătorul ;

2) instalația optică și sistemul de dispersie a radiațiilor luminoase. Ca elemente de dispersie se pot utiliza filtre , prisme sau rețele de difracție ;

3) dispozitivul de detecție cu rolul de a transforma semnalul luminos în semnal electric. In acest scop se utilizează celule fotoelectrice sau fotomultiplicatori ;

4) dispozitivul de măsurare a semnalului. Semnalul obținut este amplificat și măsurat cu ajutorul unui instrument de citire directă în unități de transmitanță sau absorbanță .

Majoritatea aparatelor moderne permit amplificarea semnalului de fotodetecție în așa fel încît valoarea indicată de aparatul de măsură să coincidă (în cifre) cu concentrația soluției.

Schema de principiu a unui fotometru de flacără este prezentată în figura 16.2.

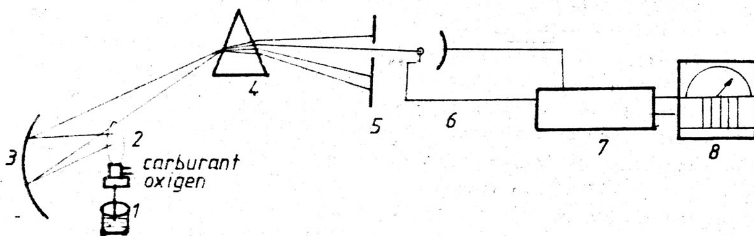


Fig. 16.2. Schema de principiu a unui flamfotometru
1.-proba de analizat; 2.- flacăra; 3.- oglindă colimatoare ; 4.- prismă ; 5.- fantă ; 6.- fotodetector ; 7.-amplificator ; 8.- aparat de măsură .

Descrierea şi funcţionarea fotometrului de flacără SPEKOL - ZEISS

In figura 16.3. este prezentată o vedere generală a fotometrului de flacără Spekol-Zeiss şi a amplificatorului ZV .

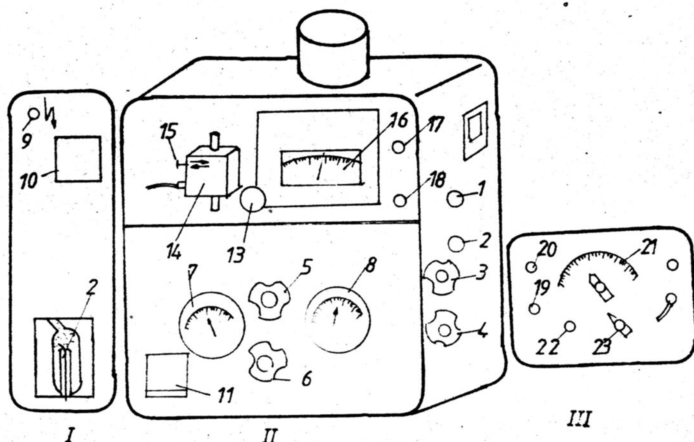


Fig. 16.3. Vedere lateral stînga (I) şi din faţă(II) a fotometrului de flacără Spekol Zeiss şi a amplificatorului ZV(III)

1. Stuţ intrare acetilenă; 2. Stuţ intrare aer comprimat; 3. Rozetă manevră reglaj brut acetilenă; 4. Reglaj brut aer; 5. Reglaj fin acetilenă; 6. Reglaj fin aer; 7. Manometru pentru acetilenă; 8. Manometru pentru aer; 9. Buton pentru aprinderea flăcării; lo. Vizor pentru observarea funcţionării arzătorului; 11. Locaş pentru introducerea probei ; 12. Pulverizator; 13. Buton pentru fixarea lungimii de undă; 14. Bloc fotocelule; 15. Buton schimb fotocelule ;16. Aparat de măsură ;17. Buton fixare punct zero (amplificator interior); 18. Buton fixare punct loo (amplificator interior); 19. Intrerupător pornit-oprit ; 21. Comutator pentru alegerea scării de amplificare; 22. Potenţiometru pentru fixarea punctului zero ; 23. Potenţiometru pentru fixarea punctului loo .

Flamfotometrul Spekol Zeiss utilizează ca sursă de excitare o flacără alimentată de acetilenă (sau propan) şi aer comprimat. Presiunea gazelor este reglată cu ajutorul unor reductoare în două trepte - la buteliile de gaze comprimate şi în interiorul aparatului (reglaj brut, rozetele 3,4 , reglaj fin , rozetele 5,6) şi controlată cu manometre (domeniul de măsurare o-15 Kgf/cm^2 pentru aer comprimat ,8 , şi respectiv o-4oo mm/WS pentru acetilenă, 7).

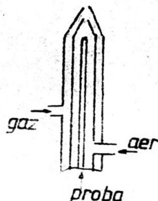


Fig.16.4.
Arzător

Arzătorul ,în care amestecul se realizează în momentul aprinderii (fig. 16.4), se află într-o cameră de ardere separată, izolată termic de restul părţilor componente ale aparaturii . Flacăra se aprinde cu o scînteie de înaltă frecvenţă (buton 9) şi se observă printr-un dispozitiv cu orificiu şi oglindă (1o). Soluţia de analizat se pulverizează cu ajutorul unui pulverizator sau injector cu aer comprimat (12) iar ceaţa formată se introduce în flacără .

Pentru a mări intensitatea radiaţiei emise, spatele flăcării se fixează o oglindă concavă care dirijează mina emisă spre instalaţia de dispersie . Separarea spectrală radiaţiei emise se face într-un monocromator cu grilă (domeniul spectral 33o-85o nm) ; fixarea domeniului spectral dorit se face prin rotirea butonului 13 .

Drept receptori de radiaţii servesc două fotocelule: o celulă EGS (sensibilă la albastru, λ = 3oo-6oo nm) şi o celulă EG (sensibilă la roşu, λ = 6oo-75o nm) ,(14,15) .

Curentul dat de celulele fotoelectrice este amplificat în amplificatorul " Spekol ZV " şi citit în unităţi-procent de transmitanţă , la aparatul de măsură 16 .

Modul de lucru

După conectarea aparatului la sursa de curent electric, se une în funcţiune instalaţia de aer comprimat şi cu ajutorul reductorului de presiune de stabileşte o presiune de lucru între o,4-o,6 Kgf/cm^2. Se deschide apoi ventilul de la butelia de acetilenă şi se reglează presiunea de lucru la 8o mm col./W.S. Se manevrează butonul 9 pentru aprinderea flăcării .

După reglarea flăcării, aparatul se lasă 15-2o minute pentru a intra în regim normal de funcţionare. In acest timp se pulverizează apă bidistilată în flacără, se stabileşte lungimea de undă şi se pune în funcţiune celula fotoelectrică corespunzătoare.

Se pune apoi în funcţiune amplificatorul auxiliar, alegînd o scală de amplificare în aşa fel încît să se poată măsura soluţia de etalonare cu cea mai mare concentraţie .

Se verifică şi se corectează valoarea de zero cu ajutorul potenţiometrului de la amplificator (pulverizînd apă bidistilată). Se fotometrează probele pentru curba de etalonare, începînd cu concentraţia cea mai mică. Se repetă determinarea fiecărei probe de cel puţin două ori, făcîndu-se media valorilor obţinute. Timpul de pulverizare optim este de circa lo secunde pentru fiecare probă .

După fiecare determinare se aspiră apă bidistilată, pentru spălarea pulverizatorului şi arzătorului, pînă cînd acul galvanometrului indică zero.

La scoaterea din funcţiune a instalaţiei se fac aceleaşi operaţii dar în ordine inversă : se opreşte instalaţia de acetilenă şi se aşteaptă pînă cînd se observă stingerea flăcării,apoi se opreşte instalaţia de aer comprimat .

16.2.3. Determinări cantitative

Metodele fotometriei de flacără se aplică exclusiv în analiza cantitativă a soluţiilor apoase, la baza lor stînd legătura dintre concentraţia unui element din probă şi intensitatea radiaţiilor spectrale emise de atomii acestuia, aflaţi în stare de vapori în flacără . Se pot determina în prezent un număr de cca. 4o elemente , metoda caracterizîndu-se prin sensibilitate şi specificitate ridicată, (tabel 16.2).

Ca şi în celelalte metode instrumentale, compoziţia cantitativă a soluţiilor de analizat se determină prin comparaţie cu o serie de soluţii de compoziţie cunoscută. Realizarea practică a acestui principiu se poate obţine prin mai multe variante .

Metoda curbei de etalonare

Dintr-o probă (etalon primar) a substanţei de determinat se prepară , prin diluare, o serie de soluţii etalon de concentraţie cunoscută şi crescătoare, cu ajutorul cărora se stabileşte

variaţia emisiei funcţie de concentraţie. Se trasează curba de etalonare (de concentraţie)(fig. 16.5).

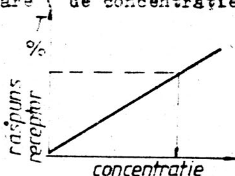


Fig.16.5.Curba de etalonare

In aceleaşi condiţii de lucru se efectuează citirile pentru soluţia de analizat,cu ajutorul curbei de etalonare determinîndu-se concentraţia necunoscută.

Metoda comparativă sau a soluţiilor etalon

Metoda constă în introducerea consecutivă a soluţiei de analizat şi a unei soluţii etalon în flacăra arzătorului şi citirea indicaţiilor corespunzătoare la galvanometru. Concentraţia soluţiei necunoscute se determină cu ajutorul relaţiei :

$$\frac{C_x}{C_{et}} = \frac{I_x}{I_{et}}$$

unde I_x şi I_{et} sînt indicaţiile galvanometrului .

Metoda adaosului

După stabilirea emisiei soluţiei de analizat (I_x), acestei soluţii i se adaugă o cantitate cunoscută din elementul de dozat (C_{et}) şi se repetă determinarea emisiei (I_1), care corespunde acum sumei concentraţiei necunoscute şi cunoscute .

$$\frac{C_x}{C_x + C_{et}} = \frac{I_x}{I_1}$$

Tabel 16.2. Sensibilitatea metodei spectrometriei de emisie în flacără pentru determinarea unor elemente uşor excitabile

Element de determinat	Linia spectrală nm	Sensibilitate µg/ml	Element de determinat	Linia spectrală nm	Sensibilitate µg/ml
Li	670,8	0,01	Sr	460,7	0,1
Na	589-589,8	0,001	Mg	285,2	5,0
K	766,5-766,9	0,01	In	451,1	0,3
Rb	794,8	0,1	Cu	328,8	1,0
Cs	422,7	0,06	Ag	338,8	2,0

Metodica de lucru în determinările flamfotometrice

O determinare cantitativă în spectrometria de flacără presupune compararea probei cu un set de etalonare, la aceeaşi lungime de undă . Se prepară deci o soluţie etalon primar, din care prin diluţie, se obţin probele pentru curba de etalonare .

Deoarece natura anionului influenţează emisia, se recomandă utilizarea de săruri care au acelaşi anion cu soluţiile de analizat. La prepararea soluţiilor standard se vor folosi reactivi de cea mai mare puritate, evitînd adaosul de alte substanţe ce pot deveni surse de impurificare. In cazul substanţelor higroscopice, ex. NaCl , trebuie să se elimine apa prin încălzire, pînă la greutate constantă, la temperatura de 1o5-11o °C.

In tabelul 16.3 sînt prezentate concentraţiile şi modul de preparare a unor soluţii etalon uzuale .

Tabel 16.3 . Prepararea soluţiilor etalon

Element	Forma de utilizare	Masa g	Reactivi	Volum ℓ	Concentraţia
Al	Al	1	HCl 1:5, apă	1	1 mgAl/ml
Ba	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	1,7786	apă	1	1 mgBa/ml
Ca	$CaCO_3$	2,4973	HCl 5% , apă	1	1 mgCa/ml
Cs	CsCl	1,267o	apă	1	1 mgCs/ml
Cu	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	3,492o	apă	1	1 mgCu/ml
Fe	Fe	1,o	11 ml HCl 6N, apă	1	1 mgFe/ml
Li	Li_2CO_3	2,4725	8 ml HCl conc, apă	1	1 mgLi/ml
Mg	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	1o,135	apă	1	1 mgMg/ml
Mn	MnO_2	1,5828	HCl conc, apă	1	1 mgMn/ml
K	KCl	1,9o69	apă	1	1 mgK/ml
Rb	RbCl	1,4148	apă	1	1 mgRb/ml
Na	NaCl	2,5418	apă	1	1 mgNa/ml
Sr	$SrCO_3$	1,6848	HCl, apă	1	1 m[illegible]/ml

Pentru trasarea curbei etalon se iau 5 baloane cotate de 1oo ml în care se aduc volume convenabile de soluţie etalon, determinate de sensibilitatea dozării elementului şi se completează cu apă (solvent) la semn. Se excită în flacără, pe rînd fiecare din standardele astfel preparate, pentru lungimea de undă caracteristică fiecărui element şi se notează deviaţia corespunzătoare obţinută la galvanometru. Se recomandă să se înceapă cu soluţiile cele mai diluate.

Se excită apoi în flacără proba de analizat, păstrînd aceleaşi condiţii de lucru ca în cazul standardelor şi se notează deviaţia corespunzătoare obţinută la galvanometru.

Se reprezintă grafic curba de etalonare, I = f(c) cu valorile citite pentru soluţiile standard ale elementului considerat. Cu valoarea I_x , de pe curba de etalonare se determină concentraţie C_x a elementului de analizat.

Dacă concentraţiile în probele de analizat sînt mai mari decît cele din curba de etalonare , se fac diluţii succesive pînă la încadrarea acestora în domeniul curbei de etalonare .

16.2.3.1. Determinarea elementelor alcaline : Li , Na , K , Rb , Cs

De cele mai multe ori, sodiul şi potasiul intră în compoziţia diferitor materiale (soluri, roci, minerale, produse vegetale sau animale) în concentraţii de ordinul 10^{-2}-10^{-3}, în timp ce litiul, rubidiul, cesiul sînt în general considerate ca elemente urme (concentraţii de ordinul 10^{-5}-10^{-6}).

Modul de lucru

Probe de roci,minerale, soluri (o,5-1 g) sînt solubilizate prin dezagregare umedă acidă (H_2SO_4, HNO_3, HF). Pentru produse vegetale şi animale, proba (aprox. 5 g) poate fi solubilizată fie prin dezagregare acidă, fie prin calcinare la 5oo °C şi dizolvarea cenuşei cu HCl. Se separă prin filtrare silicea insolubilizată apoi se precipită fierul şi aluminiul (elemente interferente) cu $CaCO_3$ solid la pH =7,6-7,8 . Filtratul este tratat cu un volum egal de alcool etilic pentru precipitarea calciului. După filtrare se îndepărtează alcoolul prin evaporare, iar soluţia este adusă la un flacon cotat de 5o ml şi se analizează flamfotometric la lungimile de undă : litiu 671 nm , sodiu 589 nm, potasiu 767 nm , cesiu 852 nm, rubidiu 78o nm sau 795 nm .

Soluţiile etalon sînt preparate din sulfaţi de litiu, cesiu, rubidiu în prezenţa elementelor de bază, sodiu şi potasiu, în cantităţi convenabile.

16.2.3.2. Determinarea elementelor : Mg, Ca, Sr, Ba

Din grupa metalelor alcalino-pămîntoase, calciul este în general considerat ca element de bază în medii naturale : roci, soluri, substanţe biologice .

Magneziul, considerat ca element urmă, se determină puţin prin flamfotometria clasică, sensibilitatea determinării fiind redusă (practic se pot decela numai concentraţii mai mari de 1 µg Mg/ml . Metoda necesită separarea chimică, adesea dificilă, a elementelor jenante, în particular metale alcaline şi alcalino-teroase.

Bariul şi stronţiul se pot doza uşor flamfotometric, în concentraţii scăzute şi în prezenţa unor mari cantităţi de calciu. Radiaţiile spectrale cele mai recomandate sînt : pentru stronţiu - 461 nm sau 681 nm , iar pentru bariu - 827 nm (cea mai sensibilă), radiaţia de la 555 nm nu este utilizată în prezenţa calciului (se suprapune benzii oxidului de calciu).

Pentru aceste determinări se utilizează flacăra aer-acetilenă şi hidrogen-oxigen, intensitatea emisiei Sr şi Ba fiind proporţională cu concentraţia elementelor pînă la valori de mai multe sute de µg/ml .

Numeroase elemente interferă la dozarea stronţiului şi bariului. Sodiul, potasiul, calciul în exces perturbă emisia; efectul este minim şi poate fi uşor corijat. Aluminiul şi fosforul au un efect de reducere a emisiei de care trebuie ţinut seama . Pentru dozarea stronţiului şi bariului din roci,minerale, o cantitate convenabilă de probă este mineralizată prin dezagregare acidă - după eliminarea excesului de acid soluţia este adusă la volum corespunzător sensibilităţii determinării .

16.2.3.3. Metode de analiză cu extracţie în solvenţi organici

Adăugarea în mediul apos a unui solvent organic miscibil (alcooli, acetonă) are ca efect creşterea intensităţii emisiei în flacără, eliminarea sau reducerea interferenţelor, stabilizarea combustiei flăcării. Pe de altă parte, posibilitatea pulverizării în flacără a solvenţilor organici ca : cloroform ,

tetraclorură de carbon, alcool amilic, permite extinderea domeniului de aplicare a spectrometriei de flacără : elementele sub sub formă de oxinaţi, ditizonaţi, etc, sînt extrase în cloroform şi pulverizate direct în flacără . Se poate realiza astfel eliminarea interferenţei elementelor de bază şi concentrarea elementelor urmă într-un volum convenabil pentru analiză .

Dozarea fierului din aliaje neferoase

Pentru dozarea fierului din aliaje neferoase (de Al,Cu, Ni, conţinînd de asemenea Mg,Zn,Si,P) se propune următoarea metodă :

O cantitate convenabilă de probă conţinînd o,5-3,5 mg Fe este solubilizată şi adusă la un volum de aprox. lo ml (pH ajustat la o,5-1,o) într-o pîlnie de extracţie. Se adaugă lo ml acetilacetonă, se agită, se separă faza organică. In soluţia apoasă se repetă extracţia cu 5 ml acetilacetonă. Soluţiile organice sînt aduse la flacon cotat de 25 sau 5o ml şi flamfotometrate în flacăra acetilenă-oxigen la 372 nm. Curba de etalonare se trasează cu ajutorul unor extracte de fier în acetilacetonă preparate în acelaşi mod .

16.3. Spectrografia în arc şi scînteie

16.3.1. Surse de excitare

Metodele de excitare cele mai frecvent întîlnite în spectrografia de emisie sînt arcul electric, scînteia electrică, jeturile de plasmă, evaporarea cu laser, încălzirea în cîmp de microunde .

Sursa de excitare are rolul de a aduce substanţa în stare de vapori, de a o disocia în atomi şi a excita atomii obţinuţi.

Arcul electric. Se obţine prin trecerea unui curent de 2-3o amperi între doi electrozi aplicîndu-se un potenţial de ordinul zecilor sau sutelor de volţi ; se obţine o temperatură între 2ooo °C - 8ooo °C , ce depinde de caracteristicile electrozilor şi regiunea în care are loc descărcarea . Curentul care menţine arcul este transportat de electronii ce circulă de la catod la anod (figura 16.6) .

Fluxul de electroni emişi de catod bombardează anodul pe care apare o pată anodică . La rîndul lor ionii pozitivi ce apar

în urma descărcării bombardează catodul formînd pe acesta o pată catodică. Pata anodică prezintă o temperatură mai mare cu cca. 1ooo °C decît cea pe pată catodică şi de aceea fenomenul este folosit pentru mărirea selectivităţii analizei prin îmbogăţirea primelor descărcări cu fracţiunile mai volatile şi fotografiind spectrele tocmai în aceste momente. Catodul fiind bombardat cu ioni mai grei decît electronii se autodistruge mai uşor trebuind să fie înlocuit periodic.

In funcţie de curentul de generare se deosebeşte arcul în curent continuu sau alternativ ; după tensiunea de lucru se deosebesc arcuri de joasă tensiune şi de înaltă tensiune .

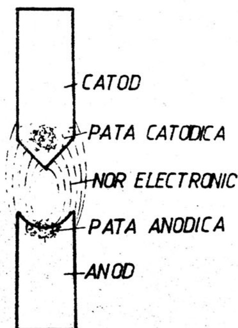


Fig. 16.6
Schema arcului electric

Majoritatea elementelor, cea mai mare parte a metalelor şi unele nemetale, sînt excitate în arc cu o sensibilitate suficientă pentru analiza chiar a urmelor .

In tabelul 16.4 sînt date potenţialele de ionizare ale unor elemente şi temperatura utilă .

Tabel 16.4. Temperatura şi potenţialul de ionizare a unor elemente în arc electric

Element	Potenţial ionizare V	Temperatura absolută K	Element	Potenţial ionizare V	Temperatura absolută K
Cs	3,9	29oo	Ag	7,6	54oo
K	4,3	32oo	Mg	7,7	54oo
Na	5,4	38oo	Cu	7,7	54oo
Al	6,o	43oo	Fe	7,9	55oo
Co	6,1	43oo	Si	8,2	57oo
Ti	6,8	48oo	Zn	9,4	65oo
Cr	6,8	48oo	Hg	1o,4	69oo
Mn	7,4	52oo	As	1o,5	72oo
Mo	7,4	52oo	P	11,o	75oo
			C	11,3	77oo

Scînteia electrică. Scînteia electrică se produce prin descărcarea unui condensator C în circuitul a doi electrozi E ce sînt în circuit cu o inductanţă L şi o rezistenţă R (figura 16.7)

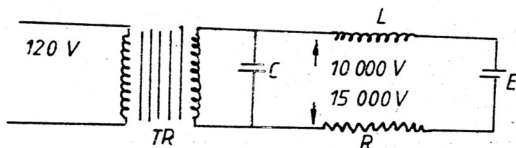


Fig.16.7. Generator de scînteie prin descărcarea unui condensator .

Tensiunea de reţea se ridică de la 12o V la 12.ooo-15.oooV. Curentul de bobină a transformatorului Tr încarcă condensatorul C pînă cînd tensiunea atinge valoarea necesară străpungerii eclatorului E . In acest moment eclatorul se ionizează şi după străpungerea care durează cam 10^{-8} secunde , tensiunea lui scade brusc pînă la valoarea tensiunii reţelei. Datorită prezenţei în circuitul de alimentare a inductanţei L, încărcarea şi descărcarea condensatorului prezintă caracter oscilatoriu,curentul

putîndu-se calcula după relaţia :

$$I = V\sqrt{\frac{C}{L}}$$

unde : I - amplitudinea curentului (în amperi) ; V - tensiunea în volţi ; L- inductanţa măsurată în henry, C-capacitatea în farazi.

I poate atinge valori foarte mari, de sute de amperi, ceea ce conferă obţinerea unei energii foarte mari, putîndu-se excita majoritatea elementelor, temperatura putînd să ajungă pînă la 10.000 °C.

Datorită temperaturii ridicate a plasmei majoritatea atomilor se găsesc în stare ionizată şi spectrul obţinut va prezenta caracter ionic sau mixt, ionic şi atomic.

Dat fiind faptul că în faza de vapori concentraţia atomilor probei nu este prea mare, intensitatea liniilor spectrale va fi mai scăzută decît în cazul utilizării arcului. Din acest motiv, scînteia este preferată atunci cînd se cere o precizie mai mare decît o sensibilitate deosebită. Spectrele în scînteie se utilizează pentru analiza materialelor cu punct coborît de topire, analiza soluţiilor şi gazelor.

16.3.2. Spectrografe şi spectrometre de emisie. Dispozitive.

Aceste aparate prezintă aceleaşi dispozitive optice, deosebindu-se după modul de detecţie ; la spectrometre sistemul de detecţie se bazează pe fenomenul fotoelectric , în timp ce la spectrografe se foloseşte înregistrarea fotografică a radiaţiilor cu ajutorul unei fotoemulsii pe placă sau film.

Principalele dispozitive ale spectrografului sînt :

- sursa de excitare şi sursa de alimentare ;
- colimatorul şi fanta colimatorului ;
- dispozitivul de dispersie ;
- dispozitivul de înregistare a radiaţiilor ;
- dispozitive anexă de studiere a radiaţiilor (spectroproiector , microfotometru) .

Schema de principiu a unui aparat spectral este dată în figura 16.8.

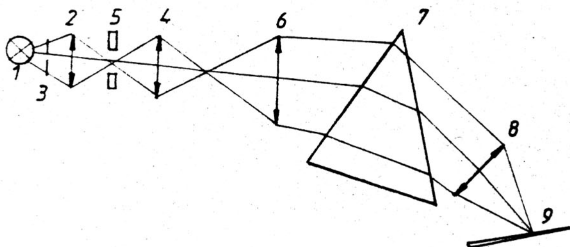


Fig. 16.8

Radiaţia porneşte de la sursa (1) , este focalizată cu ajutorul lentilelor (2) şi (4) şi reglată cu o difragmă intermediară (3) . Fanta de intrare (5) permite o reglare a lărgimii de la 1 la looo µ şi are rolul de a permite trecerea radiaţiei spre obiectivul colimatorului (6) , sistemul de dispersie (7) (prismă sau reţea), obiectivul de focalizare al camerei (8) care formează imaginea spectrului ce este imprimată pe suprafaţa unei plăci fotografice (9) .

Aparatele de acest tip se numesc spectrografe. Dacă spectrul este baleiat şi intensitatea radiatiilor la diferite lungimi de undă este înregistrată cu ajutorul unor fotodetectori (fotocelule sau fotomultiplicatori) aparatul este denumit spectrometru. In aparatele cu structură modulară între aceste două categorii nu poate fi trasată o limită netă, ceea ce face ca cei doi termeni să fie utilizaţi în mod egal.

Spectrograful cu reţea plană PGS-2

Aparatul este destinat analizei spectrelor de emisie în domeniul ultraviolet, vizibil şi infraroşu apropiat .

Materialul de analizat se poate excita prin descărcări electrice în arc sau în scînteie .

Radiaţiile emise sînt dirijate printr-un sistem optic tip Ebert (figura 16.9.) .

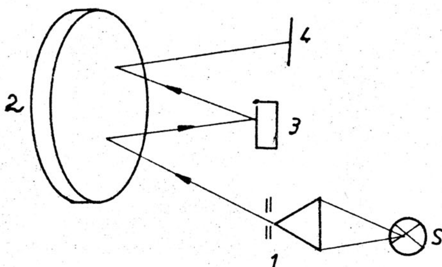


Fig.16.9

Radiaţiile ce străbat fanta (1) cad pe partea inferioară a unei oglinzi concave (2) de unde sînt trimise spre reţeaua de difracţie (3), apoi din nou sînt reflectate spre partea superioară a aceleiaşi oglinzi . Radiaţiile paralele sub formă de linii spectrale sînt înregistrate pe placa fotografică (4).

Acest montaj are avantajul folosirii unei singure oglinzi concave dar de dimensiuni mari. Pentru înlăturarea astigmatismului , fanta se aşează dedesubtul reţelei, iar caseta cu placa fotografică deasupra acesteia. Sistemul prezintă avantajul unei puteri de rezoluţie foarte mari, spectrul este larg, întreg domeniul vizibil şi ultraviolet fiind acoperit prin rotaţia numai cu cîteva grade a reţelei .

Reţeaua de difracţie (de bază) a aparatului PGS-2 prezintă următoarele caracteristici : număr de striaţiuni- 651/mm, lărgimea reţelei - 7o mm , scala de lungimi de undă de la 28oo-84oo Å ; dispersia liniară reciprocă - 7,4o Å/mm ; puterea de rezoluţie teoretică - 46.ooo (m=1) . Aceste caracteristici îl situează în rîndul spectrografelor de performanţă medie putîndu-se folosi pentru analiza majorităţii elementelor chimice.

Sistemul de iluminare a fantei. Calitatea spectrului depinde de modul de proiectare şi execuţie a fantei de intrare .

Aceasta poate fi iluminată prin diferite surse şi sisteme : cu lentile, oglinzi sau combinaţii ale acestora .

In cazul spectrografului PGS-2 se realizează printr-un sistem intermediar şi direct prin folosirea unor lentile acrômatice avînd f = 75,8 mm şi F = 15o mm . In sistemul iluminării intermediare imaginea sursei este mai întîi proiectată pe o diafragmă intermediară (ZB , figura 16.1o) constituită dintr-un disc rotativ cu deschideri diferite care poate selecta acea porţiune a sursei ce interesează.

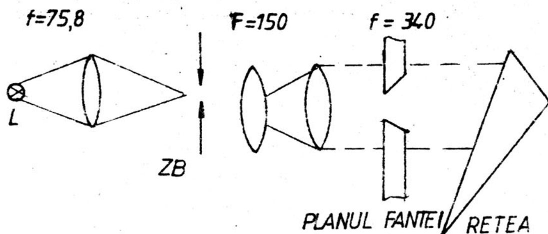


Fig. 16.1o. Sistemul de iluminare al fantei

Imaginea diafragmei este apoi focalizată pe planul lentilei colimatoare . Fanta fiind iluminată omogen precizia determinărilor este ridicată.

<u>Fanta şi reglarea ei</u>. Fanta reprezintă un constituient foarte important al spectrografului , ea putînd fi deschisă sau închisă cu ajutorul unui micrometru. O diviziune de pe tambur corespunde la o,oo1 mm iar deschiderea maximă poate ajunge la o,3 mm .

<u>Placa fotografică</u>. După focalizare se înregistrează spectrul la diferite deschideri ale fantei în funcţie de natura materialului de analizat, pe placa fotografică. La spectrograful PGS-2 se folosesc plăci fotografice de dimensiuni 9 x 24 sau 6 x 24 . In funcţie de domeniul lungimilor de undă se

utilizează plăci fotografice de anumite sensibilităţi. Procesul de fotografiere constă în iluminarea stratului fotosensibil al plăcii fotografice, urmată de prelucrarea chimică ulterioară (developarea) .

Electrozii şi introducerea probei. In funcţie de natura probei se folosesc electrozii corespunzători. Pentru analiza probelor metalice acestea se pot strunji sub formă de electrozi şi se folosesc ca atare. In majoritatea cazurilor se folosesc electrozi din cărbune sau grafit , probele introducîndu-se în cavitatea acestuia.

Electrozii de cărbune sau de grafit se fabrică sub formă de bastoane cu diametrul de 6 mm şi o lungime de 25o mm. Electrozii de cărbune sau grafit au diferite forme (figura 16.11) ascuţirea lor se face manual sau cu freze speciale care efectuează craterul în electrozi .

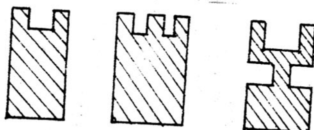


Fig. 16.11. Tipuri de electrozi

Cărbunii se încălzesc pînă la 3ooo °C pentru îndepărtarea impurităţilor. Spectrul cărbunelui este simplu, în urma excitării în arc apare o singură linie intensă şi cîteva linii foarte slabe în domeniul 22oo - 34oo Å . Pentru purificarea cărbunelui de obicei capătul electrozilor se arde în arc la un curent de 14-16 A timp de 1-1,5 minute, în prezenţa unor săruri ce transformă impurităţile în combinaţii volatile .

Există trei procedee clasice de introducere a probei în electrozi :

1. eşantionul solid se amestecă cu pudră de grafit, se amestecă intim şi se introduce în craterul electrodului ;

2. eşantionul se solubilizează într-un acid, un volum definit de ordinul a o,1 ml se evaporă pe electrod ;

3. eşantionul se amestecă cu pudră de grafit în proporţie 1:3, amestecul este aglomerat la o presă sub formă de electrod .

Uneori proba de analizat se amestecă cu o substanţă ce serveşte ca tampon spectral şi pudră de cărbune sau grafit , de obicei o parte de tampon spectral şi 2-4 părţi pudră de cărbune. Pentru umplere, anodul de cărbune sau grafit se scobeste în profunzime formînd un crater cu diametrul de la o,8-1 mm şi de 5-1o mm , care apoi se umple în modul arătat în figura 16.12 .

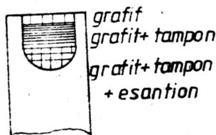


Fig. 16.12. Umplerea anodului de grafit cu probă

Tamponul spectral este format din săruri ale metalelor alcaline sau alcalino-pămîntoase şi se foloseşte de obicei în cazul cînd după tratarea chimică a probei, după distrugerea substanţelor organice, aceasta nu se mai tratează în continuare pentru îmbogăţirea ei sau separarea elementelor urmă. Folosirea tamponului spectral uşurează fenomenul de excitare.

<u>Instrumente de studiu şi măsurare a radiaţiilor</u>

In vederea identificării diferitor elemente după liniile spectrale ,în practica analizei spectrale calitative se foloseşte spectroproiectorul . Acesta funcţionează pe principiul aparatului de mărit, permiţînd o mărire a imaginii de circa 2o ori (figura 16.13) .

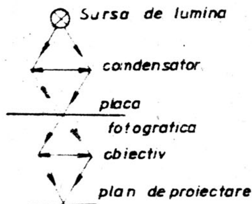


Fig. 16.13. Schema principială a spectroproiectorului

Examinarea plăcilor spectrale se face prin proiectarea imaginii spectrului pe un ecran cu un sistem de proiecţie care permite mişcarea plăcii pe cele două axe de coordonate . Lungimea de undă a unei linii căutate trebuie să se suprapună peste o linie trasată pe mijlocul ecranului cînd placa este mişcată pe orizontală . Liniile de aceeaşi lungime de undă din două spectre trebuie să se suprapună pe linia ecranului cînd placa este mişcată pe verticală .

Densitometrul

Densitometrul sau microfotometrul permite determinarea densităţii optice a radiaţiilor de pe placa fotografică. Porţiunea impresionată a plăcii se înnegreşte , intensitatea liniilor spectrale determinîndu-se indirect după gradul de înnegrire a plăcilor .

Densitometrul este o combinaţie între un aparat de proiecţie şi un sistem fotometric.

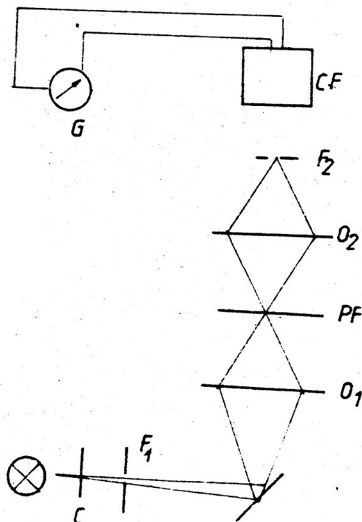


Fig. 16.14. Schema principială a densitometrului

Un condensator C transmite imaginea de la sursă printr-o fantă F_1 pe o oglindă . Placa fotografică (PF) este iluminată pe o anumită porţiune cu ajutorul unui fascicul localizat de către lentila O_1 . Fluxul luminos străbate placa şi este apoi proiectat prin lentila O_2 şi fanta F_2 pe o celulă fotoelectrică (CF) dă naştere un curent electric care se măsoară cu ajutorul unui galvanometru (G) . Măsurarea densităţii optice sau a gradului de înnegrire se face în două etape :

1. fluxul luminos traversează placa fotografică neimprimată şi se măsoară i_o ;
2. radiaţia studiată este interpusă în faţa fascicolului şi se măsoară fluxul luminos i .

Densitatea optică sau gradul de înnegrire se calculează conform relaţiei :

$$S = \frac{i_o}{i}$$

Corelaţia dintre gradul de înnegrire S şi intensitatea radiaţiei este foarte complexă şi se determină pe cale experimentală prin obţinerea unei curbe de înnegrire.

16.3.3. Determinări calitative

Fiecare element prezintă un spectru caracteristic în care se găsesc linii spectrale ce pot fi identificate ; caracteristica principală este lungimea de undă a acestora.

Pentru obţinerea spectrului , sursa de emisie şi celelalte componente ale sistemului optic se focalizează astfel ca imaginea liniei în domeniul dat al spectrului să se obţină cît mai clară. Modul de focalizare al aparatului se găseşte în instrucţiunile de lucru ale acestuia. După focalizare se înregistrează spectrul la diferite deschideri ale fantei , în funcţie de natura materialului de analizat .

Spectrul se înregistrează pe placa fotografică, ale cărei dimensiuni sînt determinate de tipul spectrografului folosit. Plăcile fotografice se mai aleg şi în funcţie de sensibilitatea emulsiilor în diferite domenii de lungimi de undă.

Procedee de determinare a lungimii de undă

1. Comparare cu etaloane pure. Elementele presupuse a fi prezente în probă se compară cu etaloane ce conțin aceste elemente în stare de înaltă puritate. Se fotografiază pe aceeași placă unul sub altul, atît spectrul substanței necunoscute cît și spectrul elementului de analizat. Cu ajutorul spectroproiectorului se compară liniile spectrale înregistrate. Dacă liniile analitice și liniile de control sînt identice cu liniile elementului de pe spectrul etalon ,elementul se poate considera prezent în probă . Procedeul prezintă dezavantajul existenței sau preparării unor etaloane de substanțe în stare pură .

2. Metoda comparării cu spectrul fierului. Spectrul fierului se expune pe placă alături de spectrul substanței necunoscute , măsurat între 2300 - 5400 Å . Pentru descifrarea liniilor spectrale este necesar de a utiliza în afară de spectrogramă , tabele și atlasul liniilor analitice caracteristice ale elementelor în comparație cu liniile fierului.
Se folosește următorul procedeu :

- din tabele se caută liniile analitice ale elementului de analizat și poziția acestora pe planșă în comparație cu spectrul fierului ;
- se caută pe spectrogramă linia elementului de analizat. Dacă aceasta lipsește înseamnă că elementul nu este prezent în probă. Dacă această linie este prezentă înseamnă că elementul este prezent ;
- cu ajutorul tabelelor se caută ce elemente prezintă linii apropiate de cea a elementului de analizat ;
- dacă se găsesc linii interferente trebuie confirmată prezența elementelor interferente după liniile analitice și de control.

16.3.4. Determinări cantitative

Determinările cantitative se realizează prin măsurarea intensității liniilor spectrale de pe placa fotografică, mai precis prin măsurarea înnegririi liniilor pe placa fotografică . Plăcile și filmele fotografice sînt fabricate special pentru acest scop, cu emulsie de granulație fină, cu sensibilitate

în funcţie de domeniul spectral şi alte caracteristici .

Innegrirea , S , a imaginii obţinute pe placa fotografică ,în domeniul porţiunii liniare a curbei caracteristice este proporţională cu logaritmul intensităţii radiaţiei :

$$S = \lg K I t - i$$

în care :

ε - factor de contrast, egal cu tangenta unghiului de înclinare a curbei caracteristice ;

I - intensitatea radiaţiei luminoase care ajunge pe placă ;

t - timpul de expunere;

K - factor de proporţionalitate ;

i - inerţia plăcii .

Dacă inerţia plăcii, i ,'se menţine constantă pentru liniile perechilor analitice , diferenţa de înnegrire , S , se exprimă prin relaţia :

$$S = S_a - S_s = \lg \frac{I_a}{I_s}$$

unde :

S_a şi S_s sînt înnegrirea liniilor elementului de analizat ,respectiv a standardului intern ;

I_a - intensitatea liniei analitice a elementului de analizat ;

I_s - intensitatea liniei analitice a elementului folosit ca standard .

Din relaţiile de mai sus se poate scrie relaţia de bază utilizată în analiza cantitativă prin metode spectrografice :

$$S = b \lg C + \lg a$$

Metodele specifice sînt : metoda curbei de etalonare şi metoda diagramei permanente .

Etaloane spectrale. Intensitatea liniei spectrale şi deci intensitatea de înnegrire a plăcii fotografice depinde de condiţiile de evaporare şi excitare, de forma sub care se găseşte elementul în probă, de prezenţa altor componenţi etc .
Din această cauză probele etalon trebuiesc să corespundă atît după combinaţiile lor cît şi după caracteristicile fizice ale probelor de analizat .

Intervalul de concentrație al etaloanelor trebuie să depășească concentrația elementului de analizat. In funcție de concentrația elementului de determinat etaloanele se prepară prin diluarea succesivă a probei în care elementul de analizat este în concentrație mare .

Pentru analiza metalelor și aliajelor se folosesc ca etaloane metale sau aliaje de metale preparate.

Pentru analiza soluțiilor se prepară soluții etalon al căror conținut trebuie să fie corespunzătpr substanței de analizat.

Modul de preparare și obținere a etaloanelor spectrale pure este destul de pretențios, ele preparîndu-se pentru fiecare sort de material în parte .

Analiza fontelor și oțelurilor

Pentru analiza elementelor de aliere din fonte și oțeluri se recomandă excitarea în regim de scînteie .

Pentru determinarea elementelor în urme : Sn, Sb, Al,Pb , se folosește arcul de curent alternativ în regim intermitent.

Analiza materialelor neconducătoare

Mineralele , minereurile , zgurile ș.a. pot fi determinate spectrografic numai după o pretratare anterioară cum ar fi : înglobare în amestec tampon , pastilare, retopire .

Analiza în arc a cenușelor din produsele biologice

Metoda se referă la analiza Fe, Cu, Mn și Al în cenușile de proveniență vegetală, animală și în extractele de sol în acetat de amoniu, acid clorhidric n/1o sau acid acetic 2,5 % . Produsul se mineralizează la 45o ^{o}C și se amestecă cu sulfat de potasiu (tampon spectral) și pudră de cărbune conținînd Ag și Cr drept standard intern în concentrații de 25o ppm.Ag se folosește ca etalon intern pentru Cu iar Cr pentru Fe,Mn, Al. Proporțiile de amestec spectrografic sînt : extract 1o mg, sulfat de potasiu 1o mg, pudră de carbon 2o mg ; după mojarare se introduce o cotă parte 3-4 mg în craterul unui electrod de carbon cu diametrul de 2,5 mm , diametrul craterul 1 mm și profunzime 4 mm . Timpul de combustie a eșantionului este de 1 minut și 3o secunde în arc continuu de 8,5 A .

Radiațiile utilizate pentru dozarea cuprului :

Cu 3273,96 Å și Ag 3280,68 Å

pentru fier :

Fe 3440,61 Å și Cr 3593,9 Å

pentru mangan :

Mn 4134,49 Å și Cr 4254,35 Å

pentru aluminiu :

Al 3944,0 Å și Cr 4254,35 Å

Analiza eșantioanelor introduse pe electrod în scînteie

Eșantionul pudră, la care eventual se adaugă tampon spectral și etalon intern se amestecă în proporții convenabile cu pudră de cărbune sau grafit și se introduce în cavitatea unui electrod de cărbune sau grafit.

Printre numeroasele metode de analiză reținem tehnica lui Mathis , de analiză a unor produse biologice.

1 g produs este calcinat ; cenușa, după eliminarea silicei este redizolvată într-un volum de 5 ml apă în prezența a 1000 μg de cobalt ce servește drept etalon intern ; 0,1 ml din această soluție se evaporă în craterul unui electrod de carbon sau grafit (diametrul craterului 5 mm , adîncimea 6 mm conținînd pudră de carbon) . Analiza se efectuează în scînteie clasică (puterea 2 KVA) cu 25 secunde timp de expunere . Se folosesc următoarele lungimi de undă pentru analiză :
K 4044 și 4047 Å ; Ca 2947 Å , Mg 2781 și 3337 Å , P 2553 și 2555 Å ; Mn 2949 ,2933 și 3460 Å ; Fe 3020,5 și 3021 Å ; Al 3082 Å ; Zn 3345 Å ; standard intern Co 3044 Å .

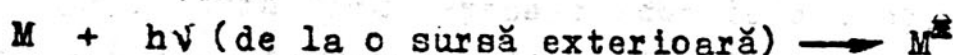
Proba etalon se prepară dintr-o soluție ce conține :
K 0,5 % , Ca 0,3 % , Mg 0,07 % , P 0,07 % , Mn 0,002 % , Fe 0,005 % , Al 0,005 % , Zn 0,555 % .

Etalonarea se efectuează prin evaporarea unei cote părți din această soluție (1-10 ml) .Reziduul se reia cu 5 ml HCl diluat .

17 . SPECTROMETRIA DE ABSORBTIE ATOMICA

17.1. Generalităţi

Dacă atomii excitaţi termic pot emite radiaţii, tot aşa atomii neexcitaţi pot absorbi radiaţii conform unei legi enunţată de Kirchoff " toate corpurile chimice pot absorbi radiaţiile pe care le emit în condiţii determinate " , procesul putînd fi reprezentat astfel :



$$M + h\nu \text{ (de la o sursă exterioară) } \longrightarrow M^{*}$$

Pentru realizarea acestui proces este necesar a se aduce proba în stare atomizată şi de a măsura intensitatea radiaţiilor ce o străbat . Energia radiaţiilor , $h\nu$, trebuie să fie egală cu diferenţa dintre energia atomului excitat M^{*} şi a celui neexcitat ,M .

Spectrometria de absorbţie atomică poate fi definită ca o metodă pentru determinarea concentraţiei unui element, prin măsurarea absorbţiei radiaţiei în vapori atomici produşi la o lungime de undă caracteristică .

Pentru scopuri analitice se foloseşte acelaşi atomizor ca şi în fotometria de flacără, măsurîndu-se micşorarea intensităţii radiaţiei provenită de la o sursă exterioară. Micşorarea intensităţii radiaţiei se face în condiţiile respectării legii lui Lambert-Beer , deci din punct de vedere al modului de lucru, modelul este similar cu cel folosit la fotometrarea soluţiilor. Deosebirea constă în aceea că în locul cuvelor cu soluţie se găseşte o flacără în care se atomizează proba(parte asemănătoare cu fotometria de flacără).

Metoda spectroscopiei de absorbţie atomică prezintă o selectivitate şi sensibilitate mai bună decît cea de emisie în special pentru elementele ce prezintă linii de rezonanţă în ultraviolet, unde emisia în flacără este mai puţin intensă. Elementele ce prezintă linii de rezonanţă între 3000-3500 Å au de obicei aceleaşi limite de detecţie prin ambele metode.

Legea de bază folosită în spectroscopia de absorbţie atomică

Absorbţia radiaţiei de către mediul absorbant constituit din atomi liberi se poate realiza cu ajutorul unei ecuaţii de tip Lambert-Beer :

$$I_t = I_o \cdot e^{-K_\nu \cdot l} \qquad (17.1)$$

Dacă se logaritmează expresia (17.1) şi se trece la logaritmi zecimali, se obţine :

$$\lg \frac{I_o}{I_t} = A = 2.3o3 \cdot K_\nu \cdot l \qquad (17.2)$$

în care : I_o - intensitatea radiaţiei iniţiale; I_t- intensitatea radiaţiei după trecerea prin strat ; K_ν - coeficient de absorbţie efectiv pentru frecvenţa ν ; l - grosimea stratului de absorbţie ; A - absorbanţa ($A = \lg I_o/I_t$) .

Valoarea coeficientului de absorbţie K_ν se poate calcula pe baza ecuaţiei Boltzman -Einstein :

$$K_\nu = N_o \cdot \frac{f.\pi.e^2}{m.c} \qquad (17.3)$$

în care : N_o - numărul de atomi pe unitate de volum ; e- sarcina electronului ; m - masa electronului ; c- viteza luminii; f= tăria oscilatorului armonic.

Din relaţiile (17.2) şi (17.3) se obţine :

$$A = 2,3o3. N_o \cdot \frac{f \cdot \pi \cdot e^2}{m \cdot c} l \qquad (17.4)$$

Pentru un sistem dat f, π, e, m şi c sînt constante , factorul 2,3o3 se introduce în valoarea constantă şi relaţia (17.4) devine :

$$A = K \cdot N_o \cdot l \qquad (17.5)$$

Din relaţiile (17.4) şi (17.5) reiese că absorbanţa este proporţională cu grosimea stratului şi cu numărul de atomi aflaţi în unitatea de volum şi nu depinde de temperatura şi energia de excitare .

17.2. <u>Aparatură şi dispozitive</u>

Aparatura în esenţă se aseamănă cu cea folosită în fotometria de flacără . Schema de principiu este redată în figura 17.1 .

Prin construcţia lor aparatele de absorbţie atomică pot fi cu monofascicul , avînd radiaţia sursei modulată sau nu , şi aparate cu dublu fascicul şi radiaţia sursei modulată mecanic sau electric .

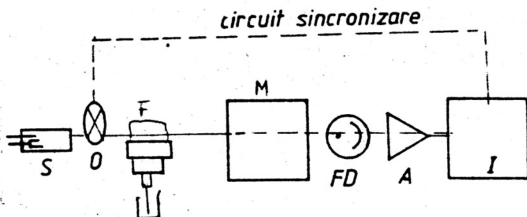


Fig. 17.1. Schema unui aparat de absorbţie atomică cu monofascicol

S - sursa de radiaţii(catodul cavitar) ; O - obturator ;
F - flacăra ; M - monocromator ; FD- fotodetector ;
A - amplificator ; I - înregistrator

Dintre tipurile de spectrometre de absorbţie atomică mai des utilizate amintim : UNICAM SP-9o , AA-67o (Atomic Absorbtion Spectrophotometer) ,Zeiss-Jena şi altele .

Sursa de radiaţie

Pentru obţinerea unor anumite radiaţii, capabile de a fi absorbite de componentul de analizat, se foloseşte chiar spectrul de emisie al acestuia. In vederea obţinerii unei radiaţii liniare de cea mai înaltă sensibilitate şi specificitate se foloseşte descărcarea în tuburi sau lampa cu catod scobit sau cu catod cavitar .

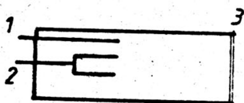


Fig.17.2 - Lampa cu catod scobit.
1.- anod de wolfram sau Ni
2.- catod scobit
3.- fereastră de cuarţ sau pyrex.

Lampa se compune dintr-un balon de sticlă ermetic închis umplut cu un gaz inert (argon sau neon) la presiune joasă . Catodul avînd formă cilindrică este confecţionat din elementul de analizat sau un aliaj al elementului. Anodul se confecţionează din wolfram sau nichel . Cînd între cei doi electrozi se aplică o tensiune (2oo-5oo V) apar ioni liberi ai gazului rar cu energii mari care bombardează catodul expulzînd din acesta un număr de atomi . Ciocnirea acestor atomi cu electroni sau

ioni duce la excitarea atomilor şi la apariţia liniilor spectrale de emisie alături de liniile gazului inert .

Sensibilitatea liniilor spectrale depinde de natura şi presiunea gazului de umplere, dimensiunile catodului, intensitatea curentului de descărcare. Cea mai bună sensibilitate se obţine în cazul folosirii tubului ce conţine argon.

Fiecare lampă emite o radiaţie specifică elementului respectiv . Lămpile cu catod scobit prezintă avantajul emiterii unor linii avînd " semiînălţimea " în jur de o,oo2 nm , deci prezintă o specificitate foarte bună.

Pentru fiecare element este necesară o lampă separată dar se pot confecţiona lămpi din metale aliate dacă liniile acestora nu se jenează reciproc . In principiu lămpile cu catod scobit pot fi confecţionate din orice element. Alegerea lungimii de undă pentru măsurători se face după tabele, alegîndu-se liniile cele mai sensibile . Intensitatea radiaţiilor emise este funcţie de curentul care traversează tubul . La începutul funcţionării tubului, spectrul gazului purtător este emis cu intensitate mare, dar treptat intensitatea acestuia se diminuează, fiind necesar 15-2o minute pentru ca emisia elementului să se stabilizeze .

Pulverizarea atomică creşte cu scăderea presiunii gazului de umplere, dar în schimb creşte autoabsorbţia radiaţiei de rezonanţă din cauza densităţii mari de atomi, ducînd la lărgirea limitelor spectrale . De aceea se alege o soluţie de compromis între exigenţele unei intensităţi spectrale suficient de mari şi cerinţa de a obţine linii cît mai înguste (specificitate bună) şi tuburi stabile în timp .

Monocromatorul

Monocromatorul are rolul de a selecta din spectru o anumită radiaţie cerută de elementul de analizat şi metoda folosită. Spectrofotometria de absorbţie atomică trebuie să acopere domeniul spectral între 19o - 86o nm şi are rolul de a selecta liniile de rezonanţă ale elementelor de analizat, de alte linii de emisie, provenite de la lampa catodică; practic este suficientă o rezoluţie de o,1-o,2 nm .

In practică, în calitate de monocromator se foloseşte prisma optică de cuarţ sau reţelele optice . Caracteristicile monocromatoarelor sînt aceleaşi ca şi în spectroscopia moleculară UV-VIS .

Receptori spectrali

Aceştia au menirea de a înregistra radiaţia separată de monocromator atît ca prezenţă cît şi ca intensitate. Se folosesc aceleaşi tipuri de receptori ca şi în fotometria de flacără sau spectroscopia de absorbţie moleculară cum sînt : fotoelementele , celulele fotoelectrice şi mai ales fotomultiplicatorii .

Oricare ar fi tipul de receptor spectral acesta trebuie să îndeplinească următoarele condiţii : să fie sensibil ; să aibă răspuns liniar proporţional cu intensitatea fluxului ; să fie uşor de manipulat ; să fie neutru, adică să recepţioneze numai radiaţia studiată .

Imbunătăţirea selectivităţii absorbţiei atomice se face printr-o modelare a sursei de lumină şi prin utilizarea unui amplificator selectiv numai pentru radiaţia provenită de la sursa de radiaţie monocromatică . Semnalul perceput este amplificat şi recepţionat cu ajutorul unui instrument de măsură, de regulă un galvanometru sau miliampermetru gradat, fie în emisie , fie în absorbţie .

Atomizoare

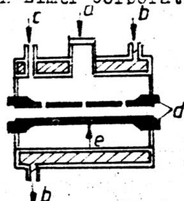
In spectroscopia de absorbţie atomică se pot utiliza atomizoarele cu şi fără flacără .

Atomizorul cu flacără . Proba este atomizată cu ajutorul unei flăcări obişnuite obţinută prin arderea unui carburant în prezenţa unui oxidant. Cel mai des se foloseşte flacăra acetilenă - aer (arzător tip cameră) care se poate folosi pentru determinarea unui număr mare de elemente . Pentru obţinerea unei flăcări mai fierbinţi se foloseşte amestecul protoxid de azot - acetilenă . Folosirea acestui amestec a dat posibilitatea măririi diapazonului de analiză a elementelor şi a coborît limitele de detectare .

Starea flăcării (forma, lungimea) influenţează asupr sensibilităţii multor elemente şi de aceea este necesar ca diferiţi parametri să fie optimizaţi. Descrierea parametrilor de optimizare şi condiţiile optime de lucru se pot găsi în diverse îndrumare de absorbţie atomică cît şi în prospectul aparatului respectiv .

Atomizoare fără flacără. Atomizarea în flacără prezintă cîteva inconveniente, cel mai important fiind prezența în flacără a diferitor specii atomice a căror componență nu se poate prevedea. Din acest motiv a apărut necesitatea construirii unui aparat în care atomizarea să se producă fără flacără.

In aceste aparate, atomizarea are loc în spațiu închis sau semiînchis, în camere închise sau semiînchise. Atomizarea se realizează prin bombardarea directă a suprafețelor solide cu electroni sau prin evaporarea probei lichide care este introdusă în cameră și se volatilizează prin efect termic. In acest scop au fost confecționate cuptoare de temperaturi ridicate. Primul cuptor a fost confecționat de **L'vov** iar în prezent cea mai largă aplicație o au cuptoarele confecționate din tuburi de grafit, bandă de tantal, rezistență de platină și wolfram. Cel mai răspîndit este cuptorul de tip **Massmann** construit de firma Perkin-Elmer Corporation și Varian Instruments (figura 17. 3).



a- orificiu pentru introducerea probei
b- răcire cu apă
c- intrare gaz inert
d- contact electric
e- tub grafit

Fig. 17.3. Schema de principiu a cuptorului firmei Perkin-Elmer (**cuptorul Massmann**).

17.3. Determinări cantitative

Metodologie de lucru

Din punct de vedere al operațiilor experimentale, spectroscopia de absorbție atomică este la fel de simplă ca și spectroscopia de emisie în flacără. Odată aparatul pornit și reglat la parametrii optimi de lucru, operațiile se reduc la introducerea probelor în flacără.

Tehnica de lucru se bazează pe măsurători comparative efectuate asupra probei și asupra unor etaloane ce conțin elementul de analizat în concentrație exact cunoscuta. Soluțiile etalon se prepară prin pregătirea soluției standard primare din care prin diluare se obțin etaloanele dorite.

Prepararea soluţiilor etalon

Pentru prepararea soluţiilor etalon se folosesc de obicei metale pure sau sărurile lor. La folosirea metalelor nu se recomandă folosirea lor sub formă de pulberi, deoarece acestea pot să conţină cantităţi apreciabile de oxizi.

Soluţiile standard primare se prepară de obicei în concentraţii între 5oo-1ooo ppm. Din acestea se prepară soluţii de concentraţie dorită. In tabelul 17.1 se dau etaloanele unor metale mai uzuale şi modul de preparare a soluţiilor.

Tabel 17.1.

Element	Forma de utilizare	g	Solvent	Volum	Concentraţia
Al	metal	1,olo	25 ml HCl conc+ 3 pic. HNO_3	1ooo ml	1ooo ppm
Al	Al_2O_3	o,2647	- " -	"	5oo ppm
Cr	metal	o,25oo	HCl conc.	"	25o ppm
Mn	metal	o,348o	2o ml apă+ 15 ml HCl conc.	"	1oo ppm
Ni	metal	o,5ooo	2o ml HNO_3 5N	"	5oo ppm
Zn	metal	[illegible].ooo	HCl 5N	"	1oo ppm
Tl	Tl_2SO_4	1,[illegible]5o	apă	"	1ooo ppm

După pregătirea soluţiei standard primare se prepară un set de 5-8 soluţii etalon în domeniul concentraţiilor de lucru.

Condiţii de înregistrare

Se controlează sistemul de pulverizare al aparatului astfel încît debitul de pulverizare să se menţină constant. Apoi se selectează condiţiile de analiză conform prospectului aparatului şi metodei utilizate, adică :

- lungimea de undă ;
- lăţimea fantei ;
- circuitul lămpii cu catod scobit ;
- atenuarea ;
- amplificarea ;
- poziţia arzătorului şi tipul de arzător ;
- debitele gazelor ;

După fixarea acestor parametri se trece la fotometrarea soluţiilor etalon. Soluţiile folosite trebuie să fie perfect limpezi deoarece suspensiile duc la înfundarea pulverizatorului. Concentraţia soluţiilor în acid liber nu trebuie să treacă de 1 % pentru a nu coroda atomizorul ; acidul azotic este indicat să nu fie prezent. In cazul soluţiilor mai acide este indicat a se folosi atomizorul de tantal şi capilara de Pt-Ir spălînd apoi bine cu apă.

Metoda de măsurare

Cea mai frecvent utilizată metodă este a curbei de etalonare care se bazează pe corelaţia liniară dintre concentraţiile probelor de analizat şi absorbanţă. Se poate folosi şi metoda adaosului standard. Ca în toate măsurătorile de absorbanţă condiţiile de lucru se aleg în aşa fel încît absorbanţa să fie situată în regiunea o,2-o,7 . In cazul unor concentraţii mai mari care fac ca domeniul acesta să fie întrecut se recurge la următoarele modalităţi :

- se roteşte capul arzătorului astfel ca drumul optic prin flacără să se scurteze ;
- alegerea unei linii mai puţin sensibile ;
- se diluează proba .

Trebuie avut în vedere că pe lîngă micşorarea preciziei, la concentraţii foarte mari curbele de calibrare prezintă o abatere negativă. Curba de calibrare se trasează într-un sistem de axe rectangulare, avînd de obicei în abscisă concentraţia etalonului şi în ordonată absorbanţa .

Pentru obţinerea unor rezultate exacte şi precise este foarte important de a cunoaşte sensibilitatea aparatului în condiţiile date pentru elementul de determinat şi limita de detecţie .

Sensibilitatea se exprimă în concentraţia elementului exprimată în ppm care poate să producă o absorbanţă de 1 % .

Domeniul de lucru optim al concentraţiilor trebuie să fie cuprins între 20 - 200 unităţi de sensibilitate.

In afara acestui domeniu se produc devieri mari de la legea Lambert-Beer scăzînd totodată şi precizia măsurătorilor.

Limita de detecţie, este definită ca acea concentraţie (ppm) a elementului de determinat care dă un semnal perceptibil de cel puţin două ori mai puternic decît semnalul zgomotului de fond, stabilit pe o soluţie oarbă.

Inlăturarea erorilor.

In determinările prin metoda absorbţiei atomice pot să se ivească o serie de erori datorate aparatului şi anume :

- fluctuaţiile produse de semnalul emis de lampa cu catod;
- zgomotul de fond produs de fotomultiplicator;
- zgomot electronic ;
- fluctuaţiile datorate flăcării şi pulverizatorului ;
- imprecizia sistemului de citire .

Fluctuaţiile semnalului emis de lampa cu catod scobit sînt de ± 5 %/oră, nu afectează precizia măsurătorilor şi se vor lua în calcul numai la măsurători foarte precise ;

Zgomotul de fond al fotomultiplicatorului şi cel electronic se percep de obicei simultan, devenind jenante la lucrul cu concentraţii foarte mici, cînd creşte considerabil amplificarea. Fluctuaţiile flăcării în special fluctuaţiile atomizării sînt cele care produc cele mai mari erori şi perturbări. Ele se pot elimina prin păstrarea constantă a parametrilor şi a debitelor de gaz .

Imprecizia sistemului de citire poate proveni din lipsa de sensibilitate a sistemului de măsură .

Metodele digitale dau în general cele mai mari erori .

Deschiderea fantei

La folosirea spectrofotometrelor de absorbţie atomică o importanţă deosebită o are deschiderea fantei folosite. Ea se va regla în funcţie de tipul şi uzura lămpii cu catod scobit, lungimea de undă la care se lucrează, tipul flăcării folosite şi de sensibilitatea fotomultiplicatorului. Cu cît deschiderea fantei este mai mică, cu atît rezoluţia instrumentului este mai bună, dar în schimb scade luminozitatea.

Este mai indicat să se lucreze cu o fantă cuprinsă între o,o6 şi o,1 mm (cînd nu există alte recomandări).

Alegerea solventului

In cazul determinărilor de metale din componenţi anorganici se alege solvent apa, iar din componenţi organici se alege ca solvent o substanţă organică adecvată.

Alegerea solventului prezintă o importanţă deosebită căci calitatea flăcării este determinată de natura solventului. Se recomandă folosirea esterilor sau cetonelor cu 6-7 atomi de carbon care dau flăcări acceptabile.

Se pot folosi şi alţi solvenţi miscibili cu apa în proporţii de 25 % .

La folosirea altor solvenţi decît apa, etaloanele trebuie pregătite în aceiaşi solvenţi .

Spălarea arzătorului se va face cu solventul respectiv cu care se umple de asemenea preaplinul atomizorului .

S-a constatat că folosirea solvenţilor organici duce la mărirea sensibilităţii de 2-3 ori , ceea ce face ca această metodă să fie utilizată din ce în ce mai mult în determinările prin spectrofotometria de absorbţie atomică.

DETERMINAREA UNOR ELEMENTE PRIN SPECTROMETRIE DE ABSORBTIE ATOMICA

Determinarea zincului

Zincul se determină în flacără aer - acetilenă pe baza liniei de la 213,86 nm , la o concentraţie optimă cuprinsă între o,5 şi 5 µg/ml. , obţinîndu-se o sensibilitate de o,o3 µg/ml.

La concentraţii mari de zinc se poate determina pe baza liniei de la 3o7,59 nm la o concentraţie optimă cuprinsă între 2 şi 2o mg/ml .

Se utilizează ca sursă primară o lampă cu catod scobit de zinc sau bronz , lucrîndu-se la curent de 15 mA sau respectiv de 4o mA .

Interferenţele sînt puţine , doar siliciul putînd duce la unele abateri .

Ca substanţă etalon se foloseşte zincul electrolitic din care se prepară soluţia standard primar (vezi tabelul 17.1) .

Condiţiile de determinare şi ale altor elemente sînt redate în tabelul 17.2.

Tabel 17.2. Determinarea unor elemente prin absorbţie atomică

Element	Sursa de atomizare	Lungimea de undă (nm)	Limitele de determinare (µg/ml)	Curentul (mA)
Cd	Aer-acetilenă	326,1o	o,5-5,o	1o
Tl	"	377,5	o,6-6,o	4o,o
Si	O_2-acetilenă	251,o	1oo-1ooo	4o,o
Pb	Aer-acetilenă	283,3	1o-1oo	4o,o
Mn	"	279,4	2-2o	4o,o
Ni	"	232,o	2-25	4o,o
Fe	"	248,3	2-2o	4o,o
	"	385,99	4o-4oo	4o,o

18. SPECTROMETRIA DE ABSORBTIE MOLECULARA IN VIZIBIL SI ULTRAVIOLET

18.1 Generalități

Spectrele de absorbție moleculară în domeniul vizibil și ultraviolet sînt spectre electronice și cuprind domeniul lungimilor de undă între 100 și 800 nm iar energiile necesare pentru excitarea electronică a moleculelor variază între 30 și 300 Kcal/mol. Domeniul spectral al tranzițiilor electronice se împarte în:

- vizibil între 400–800 nm, care este ușor de cercetat, pentru tranziții fiind necesare energii cuprinse între 35,7 Kcal/mol (λ =800 nm) pînă la 71,5 Kcal/mol (λ =400 nm),
- ultraviolet apropiat între 180–400 nm cu energii cuprinse între 71,5 Kcal/mol (λ =400 nm) și 159 Kcal/mol (λ =180 nm) permițînd lucrul în aer sau azot,
- ultraviolet de vid (ultravioletul lui Schumann) între 100–180 nm, cu energii mai mari, domeniu care este incomod din punct de vedere experimental și neinformativ.

Culorile domeniului vizibil sînt:

violet	- 400 - 435 nm
albastru	- 435 - 480 nm
verde	- 500 - 560 nm
galben	- 585 nm
portocaliu	- 600 nm
roșu	- 600 - 760 nm

Spectru de absorbție. Caracteristica calitativă și cantitativă. Un spectru electronic reprezintă curba de absorbție a energiei atunci cînd substanța este supusă acțiunii radiațiilor din domeniul vizibil sau ultraviolet.

Spectrul de absorbție se reprezintă sub formă de grafic, în abscisă se trece lungimea de undă (λ) în nanometri, milimicroni sau **angstromi** (1 nm = 1 mμ = 10 Å = 10^{-7}cm), iar pe ordonată se înscrie un parametru referitor la absorbție

(A-absorbanță, E-extincție, ε-coeficient molar de extincție, lg ε) (fig.18.1)

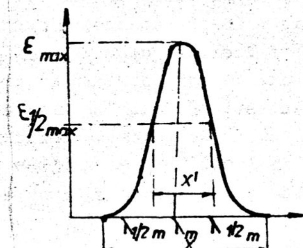


Fig. 18.1 Spectru de absorbție

Fiecare substanță are un spectru caracteristic ca formă generală, domeniu spectral, λ_{max}, A_{max} sau ε_{max}. Poziția maximului λ_{max} și numărul acestora, cît și forma generală constituie <u>caracteristica calitativă</u>, după care se pot identifica substanțele.

Inălțimea curbei, respectiv suprafața acesteia la λ_{max} este <u>caracteristica cantitativă</u> după care se poate determina concentrația dintr-o probă de analizat.

Selectivitatea unei curbe spectrale este dată de baza curbei x sau x' (**pentru** $A_{1/2}$ **sau** $\varepsilon_{1/2}$)

<u>Legile absorbției radiațiilor</u>

Absorbția luminii de către substanțe și soluții este guvernată de două legi de bază date de Bouguer-Lambert și Beer.

Legea Bouguer-Lambert arată că straturi de grosimi egale absorb cantități echivalente din radiația incidentă în cazul **aceleași** substanțe. Dacă se consideră l grosimea de strat, o porțiune din acesta dl va absorbi o cantitate dI,

$$- dI = I_0 K' dl \quad ; \text{ prin integrare se obține}$$

$$lg \frac{I_0}{I} = K'l \quad ; \text{ în care}$$

I- intensitatea radiației transmise printr-un mediu omogen și transparent; I_0- intensitatea radiației incidente; l-grosimea stratului; K'- coeficientul de absorbție al substanței pentru radiația considerată

$$lg \frac{I_0}{I} = A = E = D$$

A- absorbanță; E= extincție; D- densitate optică.

Legea lui Beer stabilește că absorbția este direct proporțională cu concentrația substanței respective

$K' = \mathcal{E} c$

Reunind legile Bouguer-Lambert şi Beer se poate scrie:

$$\lg \frac{I_o}{I} = \mathcal{E} c.l \quad \text{sau} \quad A = \mathcal{E} c.l$$

Aceasta este expresia matematică a legii fundamentale care stă la baza determinărilor cantitative prin fotoabsorbţie, cunoscută sub numele de legea Bouguer Lambert-Beer, în care

$\mathcal{E}$ - absorbanţă specifică pe unitate de concentraţie şi grosime de strat $\mathcal{E} = A/c.l$; dacă concentraţia se exprimă prin molaritate, pentru un strat gros de 1 cm. $\mathcal{E}$ se numeşte coeficient molar de extincţie; $\mathcal{E}$ se exprimă în $l.mol^{-1}.cm^{-1}$ şi depinde de lungimea de undă a radiaţiei absorbite şi de natura substanţei avînd valori cuprinse între 5.000 - 100.000.

Uneori absorbţia se redă prin transmisie (T)

$T = \frac{I}{I_o}$ iar $\lg \frac{1}{T} = A$ T ia valori de la o la 1.

Dacă transmisia se exprimă în procente T % = T.100, ea indică transparenţa soluţiei sau substanţei respective.

Legea Bouguer Lambert-Beer este valabilă în întreg domeniul spectral, pentru orice lungime de undă, pentru orice mediu omogen, în care scăderea intensităţii se datoreşte numai absorbţiei indiferent dacă mediul absorbant este gaz, lichid, soluţie sau solid.

Majoritatea determinărilor de absorbţie în scopuri analitice se fac cu soluţii. Legea este valabilă pentru soluţii mai diluate de 10^{-2} moli/l.

Legea Bouguer Lambert-Beer stă la baza determinărilor analitice cantitative ale concentraţiilor substanţelor absorbante cu ajutorul curbei de etalonare. Prin reprezentarea grafică a absorbanţei, A, în funcţie de concentraţie, la o anumită lungime de undă, se obţine o dreaptă (fig.18.2). Valabilitatea legii trebuie verificată în special cînd se lucrează cu soluţii concentrate sau foarte slab absorbante.

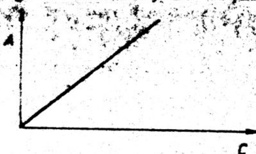


Fig. 18.2 Curba de etalonare

Abateri de la legea Bouguer Lambert-Beer. Abaterile de la legea care stă la baza determinărilor prin fotoabsorbţie sînt reale şi aparente.

Abaterile reale se datoresc variaţiei proprietăţilor absorbante în funcţie de concentraţie, fiind determinate de schimbări structurale şi sînt de natură chimică. Legea nu este valabilă cînd specia absorbantă suferă modificări în ceea ce priveşte gradul de disociere, gradul de solvatare, participă la reacţii de asociere, formare de complecşi.

Abaterile aparente se datoresc nerespectării condiţiilor în care a fost stabilită legea şi au ca sursă fenomene de natură fizică ca: reflexia care apare cînd radiaţia trece dintr-un mediu în altul cu indice de refracţie diferit, caracterul nemonocromatic al radiaţiei, temperatura.

Metodele de analiză prin fotoabsorbţie

După lăţimea benzii spectrale folosite şi după tehnica de lucru metodele de analiză prin fotoabsorbţie se clasifică în colorimetrice şi fotometrice. Metodele fotometrice pot fi fotocolorimetrice şi spectrofotometrice.

Colorimetria se bazează pe compararea vizuală directă a culorii unei soluţii de analizat cu culoarea unei soluţii standard. In acest caz se utilizează un domeniu spectral larg, lucrîndu-se de obicei în lumină albă.

Fotocolorimetria se bazează pe absorbţia radiaţiilor din spectrul vizibil fără prealabila separare monocromatică. In acest caz se folosesc filtre de absorbţie a luminii lăsînd să treacă o bandă îngustă de lungimi de undă de 30-40 nm. Filtrul se alege în aşa fel încît minimul de absorbţie al acestuia să corespundă cu maximul de absorbţie al soluţiei (fig. 18.3: a- soluţie: b- filtru). Dacă nu se cunoaşte spectrul de absorbţie

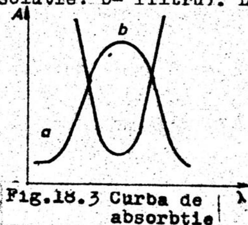


Fig.18.3 Curba de absorbţie

Tabel 18.1. Culoarea soluţiei şi a filtrului.

Culoarea soluţiei	Culoarea filtrului
Roşu	Verde, albastru
Verde	Roşu, oranj
Albastru	Galben, roşu
Galben	Albastru, violet

al soluției alegerea filtrului se face după următoarea regulă: culoarea filtrului trebuie să fie complementară culorii soluției (tabelul 18.1). Cu ajutorul filtrelor nu se realizează decît o separare aproximativă a domeniului spectral.

Spectrofotometria se bazează pe folosirea radiațiilor monocromatice din domeniul vizibil și ultraviolet. O radiație compusă dintr-o singură lungime de undă se numește monocromatică. O astfel de radiație este o idealizare de care ne putem doar apropia, dar care nu se poate realiza. In sens practic, o radiație monocromatică reprezintă un domeniu foarte îngust de lungimi de undă izolat din spectrul continuu al unei surse de radiații (exemplu 450 ± 0,2 nm).

Caracteristicile metodelor prin fotoabsorbție

In practică de întîlnesc două cazuri generale:

a) substanța este colorată și absoarbe în vizibil, sau incoloră și absoarbe în ultraviolet,

b) substanța este colorată slab sau incoloră și în acest caz se transformă într-o substanță cu proprietăți optice corespunzătoare printr-o reacție de culoare.

Selectivitatea. In cazul reacțiilor de culoare se poate dirija selectivitatea în sensul dorit, prin alegerea reactanților și a mediului de reacție.

Sensibilitatea este determinată de aparatura cu care se lucrează, alegerea corectă a lungimii de undă, a concentrației optime. Sensibilitatea maximă a fotometrelor este cuprinsă între 0,2 - 1 A atingîndu-se maximum de sensibilitate la 0,44 A (A-absorbanță).

Precizia metodelor bazate pe absorbția radiațiilor variază între 1 - cîteva zeci de procente. Această caracteristică este determinată de următorii factori:

- precizia aparatului și sensibilitatea traductorului (fotocelulă, ochiul omenesc),
- precizia la prepararea soluțiilor standard și diluarea lor,
- alegerea corectă a lungimii de undă,
- alegerea corectă a domeniului de concentrație,
- menținerea constantă a condițiilor în care se lucrează.

Alegerea lungimii de undă optime. Pentru obţinerea unei sensibilităţi şi precizii mari trebuie aleasă cu atenţie lungimea de undă la care se vor face determinările. In acest scop se trasează spectrul de absorbţie al soluţiilor respective şi se alege ca λ de lucru λ_{max} atingîndu-se astfel cea mai mare sensibilitate şi precizie.

Alegerea concentraţiei optime. Concentraţia soluţiilor trebuie să se aleagă în aşa fel încît absorbanţele lor să se încadreze în domeniul sensibilităţii maxime a aparatelor cu care se lucrează.

Soluţiile colorate au spectrul de absorbţie în domeniul vizibil şi ultraviolet. Practic se lucrează în domeniul de concentraţie de 10^{-2} - 10^{-4} moli/l.

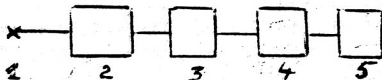
Soluţiile incolore au spectrul de absorbţie numai în domeniul UV apropiat. Intensitatea benzilor de absorbţie în UV este mai mare decît în vizibil, prezentînd o sensibilitate mai mare. In acest caz se lucrează folosind concentraţii de 10^{-4} - 10^{-5} moli/l.

In mod curent determinările analitice se efectuează în domeniul vizibil pentru că aparatura este mai ieftină.

18.2 Aparatura

In analiza bazată pe fotoabsorbţie din domeniul vizibil şi ultraviolet se folosesc colorimetre, fotocolorimetre şi spectrofotometre.

Schema bloc a aparaturii este redată mai jos.



1- sursa de radiaţie; 2- filtre colorate, monocromator; 3- Suportul probei; 4- receptor; 5- indicator sau înregistrator.

Aparatura prezintă particularităţi funcţie de domeniul spectral folosit (tabelul 18.2).

Cele mai simple aparate sînt colorimetrele la care aprecierea absorbţiei se face vizual sau fotoelectric şi sînt folosite pentru domeniul vizibil al spectrului.

Tabelul 18.2 Particularitățile aparaturii folosite în UV și VIZ.

Domeniul spectral	Sursa	Filtre	Monocromator	Proba	Receptor	Indicator înregistrator
VIZ	Bec cu filament wolfram	Filtre colorate	Prismă de sticlă, rețea medie	Cuve sticlă solvenți incolori	Ochiul, celulă fotoelectrică, fotomultiplicator	Galvanometru, mecanism de înregistrare
UV	Lampă de hidrogen sau deuteriu	-	Prismă cuarț, prismă NaCl, rețea deasă	Cuve cuarț, sol. în etanol, ciclohexan, etc.	Celulă fotoelectrică, fotomultiplicator	"

Fotocolorimetrele pot fi asemănate cu colorimetrele, aprecierea absorbției se face fotoelectric și sînt înzestrate cu filtre colorate, care selectează un domeniu de lungimi de undă din spectrul vizibil.

Spectrofotometrele sînt înzestrate cu monocromatoare care permit selectarea unei lungimi de undă din spectrul vizibil sau ultraviolet.

In cele ce urmează vor fi descrise două tipuri de aparate destinate lucrului cu studenții în laboratorul de Chimie Analitică și analiză instrumentală.

Fotocolorimetrul FEK-M

Aparatul este înzestrat cu filtre pentru selectarea unui domeniu de lungimi de undă din vizibil și apreciază fotoelectric mărimea absorbției.

Schema optică a fotocolorimetrului este dată în fig. 18.4

Lumina de la sursă este deviată și împărțită cu ajutorul unui sistem de oglinzi și lentile în două fascicole paralele care trec prin filtrele 2,2' și cuvele 3,3' și ajung la fotoelementele 6,6'. In calea unuia dintre fascicolele luminoase se găsește o pană 4 manipulată din exterior cu butonul de reglaj

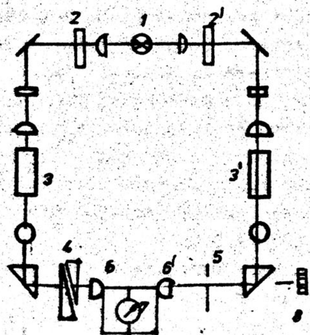


Fig.18.4. Schema de principiu a fotocolorimetrului FEK-M

1-lampă cu incandescenţă; 2,2'-filtre; 3,3'-cuve; 4-pană circulară,cenuşie din punct de vedere optic,manipulată din exterior cu ajutorul a două butoane (reglaj grosier şi fin); 5-diafragmă variabilă; 6,6'-fotoelemente legate printr-o schemă diferenţială; 7-acul galvanometrului; 8-tambur gradat.

grosier şi fin. Acestea permit slăbirea fluxului luminos ce cade pe fotocelula 6. In calea celuilalt fascicol luminos se află diafragma variabilă 5 care permite, prin intermediul tamburului gradat 8, reglarea fascicolului luminos ce cade pe fotocelula 6'.

Modul de lucru

In fig.18.5 este prezentată o vedere de ansamblu a fotocolorimetrului FEK-M. Inainte cu 5-10 minute de începerea lucrului aparatul este conectat la sursa de curent (220 V) pentru ca becul de incandescenţă să-şi ia temperatura sa de regim. Se deschide capacul lăcaşului cu cuve, se alege filtrul corespunzător (vezi tab. 18.1) cu ajutorul butonului 1 şi se începe lucrul efectiv folosind una din metodele prezentate în continuare.

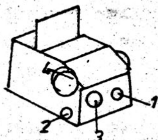


Fig.18.5 Vedere de ansamblu a fotocolorimetrului FEK-M

a) Pentru determinarea absorbanţelor mai mici ca 0,5 se aşează în dreapta, în calea fluxului luminos, cuva cu soluţia de analizat, iar în stînga cuva cu solvent sau soluţia de comparaţie. Tamburul din partea stîngă a aparatului (4) este la diviziunea 0 (zero) pe

scala absorbanţelor şi 100 % pe scara transmisiei. Se introduce galvanometrul în circuit şi se măreşte sensibilitatea acestuia cu ajutorul butonului 2, aducîndu-se în acelaşi timp acul galvanometrului la zero cu butoanele grosier şi fin (3). Butonul 2 se readuce în poziţia zero, apoi în calea fluxului luminos din dreapta se introduce o cuvă cu solvent şi se readuce din nou acul galvanometrului la zero prin rotirea tamburului gradat (4). Citirea se face pe tamburul din stînga aparatului şi se repetă de cîteva ori.

b) Pentru determinarea cu mai mare precizie a absorbanţelor mai mici ca 0,5, în faţa ambelor fluxuri luminoase se se aşează cuve cu soluţie de comparaţie sau solvent. Tamburul din dreapta se află la diviziunea zero a absorbanţelor. Se măreşte treptat sensibilitatea galvanometrului cu ajutorul butonului 2 aducîndu-se acul galvanometrului la zero cu butoanele grosier şi fin (3). Se închide galvanometrul şi în locul cuvei cu solvent din dreapta se aduce cuva cu soluţia de analizat. Se deschide butonul 2 treptat aducîndu-se acul galvanometrului la zero cu tamburul (4). Citirea se face pe tamburul din dreapta al aparatului.

c) Pentru determinarea unor absorbanţe mai mari decît 0,5 în dreptul fluxului luminos din stînga se aşează cuva cu soluţia de comparaţie sau solvent iar în dreapta cuva cu soluţie de analizat, citirile făcîndu-se pe tamburul din dreapta al aparatului.

<u>Spectrofotometrul Spekol</u> (Carl Zeiss Jena). Este un aparat cu monofascicol, fără înregistrare, destinat pentru determinări de concentraţii la o anumită lungime de undă. In acest caz, cuvele cu soluţia de analizat şi soluţia de comparaţie se aduc consecutiv în calea aceluiaşi fascicol de lumină. Schema de principiu este prezentată în figura 18.6.

Sursa trimite lumina prin intermediul unor lentile şi oglinzi la monocromator, radiaţia monocromatică obţinută trece pe rînd prin cuva cu soluţie de referinţă şi prin cuva cu

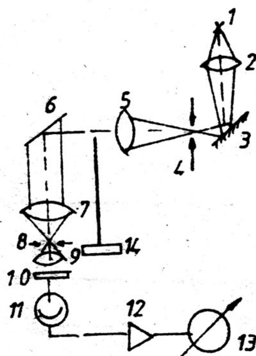


Fig.18.6. Schema optică a spectrofotometrului Spekol.
1-sursa de radiații; 2,5,7,9-lentile; 3-oglindă;
4-fantă de intrare; 6-monocromator; 8-fantă de ieșire;
10-cuvă cu soluție; 11-celulă fotoelectrică; 12-amplificator; 13-galvanometru; 14-tambur pentru fixarea lungimii de undă.

soluția de analizat, apoi cade pe celula fotoelectrică care servește la măsurarea fluxului luminos prin traducere în semnal electric. Curentul electric este amplificat și măsurat cu ajutorul unui aparat de măsură.

<u>Modul de lucru</u>. In fig. 18.7 este prezentată o vedere de ansamblu a spectrofotometrului Spekol.

Se conectează aparatul la rețea (220 V) cu 15 minute înainte de începerea lucrului pentru intrarea sursei de radiații în regim. Se fixează cu tamburul 8 lungimea de undă la care se lucrează. Se aduce cuva cu soluția de referință în dreptul fluxului luminos, se pune obturatorul (7) în poziția I și **cu ajutorul butonului (3) se aduce acul aparatului de măsură la diviziunea 100 (T %= 100). Se aduce** obturatorul (7) în **poziția zero și cu ajutorul butonului (2) se aduce acul galvanometrului la diviziunea zero (T % =0). Se glisează cuva cu soluția**

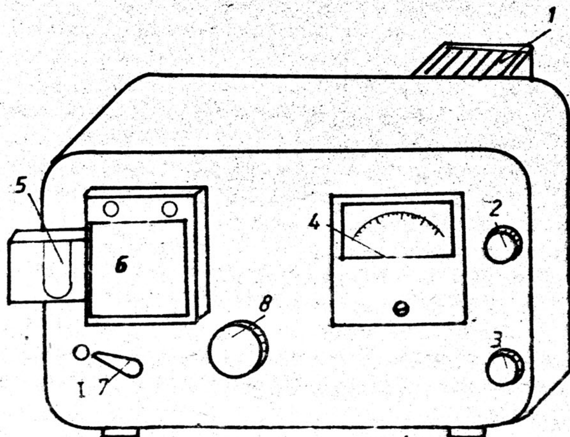


Fig.18.7 Vedere de ansamblu a Spekolului.
1-sursa de radiaţii; 2-potenţiometru reglare zero; 3-potenţiometru reglare 100; 4-aparat de măsură; 5-suport cuve; 6-fotocelulă; 7-obturator; 8-tambur pentru fixarea lungimii de undă.

de analizat în faţa fascicolului luminos, se aduce obturatorul în poziţia I şi se citeşte la aparatul de măsură (4) extincţia sau transmisia în procente.

In cazul în care probele de analizat au extincţii ((absorbanţe) mici se foloseşte un amplificator auxiliar ZV a

cărui vedere de ansamblu este prezentată în fig. 18.8.

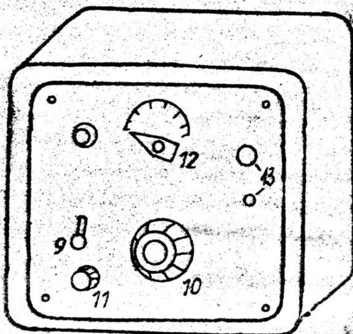


Fig. 18.8. Vedere de ansamblu a amplificatorului auxiliar.
9-întrerupător pornire-oprire; 10-potențiometru reglare zero; 11-potențiometru reglare 100; 12-trepte de amplificare; 13-mufă pentru fotocelulă.

Fixarea lungimii de undă se face ca mai sus (tambur 8). Se pornește amplificatorul cu ajutorul întrerupătorului 9. Pentru aducerea aparatului de măsură la valorile T % zero și 100 se procedează ca mai sus, numai că se vor folosi butoanele de la amplificator 10 (pentru reglare zero) și 11 (pentru reglare 100). Butonul 12 servește pentru stabilirea unei trepte de amplificare convenabilă. Cînd se lucrează cu amplificator auxiliar se schimbă suportul de cuve și fotocelula EK-1 cu EK-5.

Dacă se lucrează în domeniul vizibil se folosesc ca sursă de lumină un bec cu filament de wolfram și cuve de sticlă.

In domeniul ultraviolet se lucrează la fel. Se folosesc cuve de cuarț și lampă de Hg.

18.3 Aplicațiile spectrometriei în vizibil și ultraviolet

Măsurătorile de absorbție moleculară în vizibil și ultraviolet se aplică la:

- determinări de concentrații
- controlul purității unor substanțe anorganice și organice
- determinarea masei moleculare
- determinarea formulei empirice a complecșilor
- calcularea constantelor de formare a complecșilor
- determinarea gradului de polimerizare
- studii cinetice care dau informații despre mecanismul de reacție
- determinarea intervalului de viraj al indicatorilor.

Determinări cantitative

Pentru determinarea concentrației substanțelor organice și anorganice se folosește legea Bouguer Lambert-Beer. Se trasează o curbă de etalonare și apoi se determină concentrația necunoscută din valoarea absorbanței soluției de analizat.

Dacă substanța care se supune fotometrării este colorată se folosește o lungime de undă sau un domeniu spectral (filtre) din domeniul vizibil. Dacă substanța este incoloră, determinările se efectuează în ultraviolet. Se pot determina și 2 sau 3 componenți din probă fără separare: se trasează spectrele fiecărui component, se alege λ_{max} și dacă acestea nu se suprapun se fac determinările.

18.3.1. DETERMINAREA Mn (II)

Principiul metodei. Metoda se bazează pe oxidarea Mn(II) la Mn(VII) cu persulfat de amoniu în prezența ionilor de Ag^+ care catalizează reacția,

$$2\ MnSO_4 + 5(NH_4)_2S_2O_8 + 8H_2O = 2KMnO_4 + 5(NH_4)_2SO_4 + 7\ H_2SO_4$$

și fotometrarea soluției la λ = 525-545 nm.

Oxidarea Mn(II) se realizează în mediu de HNO_3 și H_3PO_4, la fierbere. Catalizatorul, $AgNO_3$, trebuie adăugat în concentrație foarte mică (10^{-5}M) pentru ca să nu apară un

precipitat perceptibil în prezența unor cantități mici de cloruri care ar putea exista în soluție. Interferența clorurilor (pînă la 0,1 g NaCl în 100 ml) se poate înlătura prin adăugare de $HgSO_4$ care formează cu ionii Cl^-, $HgCl_2$ puțin disociată.

Interferă în această determinare ionii Br^-, I^- precum și ionii colorați Ni(II), Co(II), Cr(III), V(V), Cu(II). Dacă se mărește timpul de încălzire și cantitatea de persulfat multe substanțe organice nu produc interferență.

Acidul fosforic are rolul de a împiedica formarea MnO_2 asigurînd oxidarea completă a Mn(II) la Mn(VII). Concentrația H_3PO_4 trebuie să fie 0,1 N iar concentrația HNO_3 trebuie să fie mai mare de 0,5 N.

Reactivi

- $(NH_4)_2S_2O_8$ solid
- Soluție specială. Se dizolvă 75 g $HgSO_4$ în 400 ml HNO_3 conc. și 200 ml apă distilată, se adaugă 200 ml H_3PO_4 85%, 0,035 g $AgNO_3$ și după răcire, se aduce la 1000 ml cu apă distilată,
- Soluție standard de Mn(II) care conține 0,1 mg Mn(II)/ml.

Modul de lucru

Se cîntăresc la balanța analitică a g substanță care conține Mn(II) și se aduc într-un balon cotat cu capacitatea V ml. Din această soluție se iau cote părți (v ml) care să conțină 0,1-0,6 mg Mn(II) și se transferă în flacoane conice. Se adaugă 5 ml soluție specială, se diluează cu apă pînă la aproximativ 30 ml, se introduce 1 g $(NH_4)_2S_2O_8$ și se fierbe cîteva minute. Dacă apare precipitat (MnO_2), se adaugă 2 ml H_3PO_4 85 %, se reduce Mn(IV) cu 1-2 picături de soluție de hidroxilamină 10 % și se încălzește din nou la fierbere. După răcire, soluția se transferă cantitativ într-un balon cotat de 100 ml, se aduce balonul la marcă cu apă distilată și se măsoară absorbanța la 525-545 nm în raport cu apa distilată ca soluție martor. Concentrația soluției de analizat se determină cu ajutorul curbei de etalonare.

Trasarea curbei de etalonare

Curba este liniară în domeniul 1-6 µg Mn(II)/ml. Din soluţia standard se iau cu pipeta 1,3,5,6 ml şi se aduc în flacoane conice de 100 ml, se adaugă 5 ml soluţie specială, 1g $(NH_4)_2S_2O_8$ şi se procedează în mod identic ca la soluţia de analizat. Cu valorile absorbanţelor obţinute (tabelul 18.3) se trasează curba de etalonare (fig. 18.9).

Tab. 18.3 Curba de etalonare pentru Mn(II)

Nr. det.	Vol. sol. standard la 100 ml	Concentraţia µg Mn(II)/ml	A
1	1	1	
2	3	3	
3	5	5	
4	6	6	



Fig. 18.9. Curba de etalonare pentru Mn(II)

Calcularea rezultatelor

Conţinutul procentual de Mn(II) din proba de analizat se calculează cu relaţia:

$$Mn\ \% = \frac{c_x \cdot V \cdot 100}{v \cdot a} \cdot 10^{-6} \cdot 100$$ în care:

a- cantitatea de substanţă luată în analiză, (g)

V- volumul balonului cotat în care s-a dizolvat proba

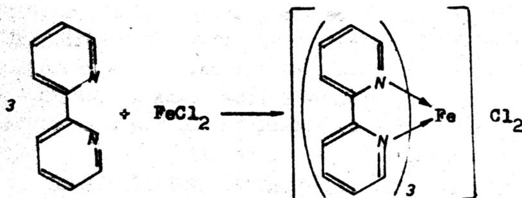
v- volumul de soluţie luat în lucru pentru o determinare.

c_x-concentraţia găsită pe curba de etalonare µg/ml.

18.3.2. DETERMINAREA FIERULUI PRIN METODA CU 2,2'-DIPIRIDIL

Principiul metodei

Ionii Fe(III) reduşi la Fe(II) cu clorhidrat de hidroxilamină, formează cu 2,2'-dipiridil, în mediu de acetat de amoniu, un complex colorat în roşu care se fotometrează la λ = 522 nm.



Reactivi

- Acetat de amoniu, soluţie 20 % (20 g CH_3COONH_4 se dizolvă în puţină apă şi se completează volumul la 100 ml apă distilată). Acetatul de amoniu nu trebuie să conţină mai mult de 1 p.p.m. fier;
- Acid clorhidric concentrat (ρ = 1,19 g/cm^3) şi 1 N
- Clorhidrat de hidroxilamină, soluţie 10 % (10 g clorhidrat de hidroxilamină se dizolvă în apă distilată şi se diluează la 100 ml),
- 2,2'-dipiridil soluţie 0,1 % în acid clorhidric 1N (1 g de 2,2'-dipiridil se dizolvă în 20 ml HCl 1N şi se aduce cu apă distilată la 1000 ml,
- Hîrtie turnesol
- Soluţie standard de fier

__Soluţie standard A:__ 7,022 g sare Mohr $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ se dizolvă într-un pahar în 60 ml H_2SO_4 10 %. Soluţia se trece cantitativ, spălînd paharul cu apă, într-un balon cotat de 500 ml şi se aduce cu apă distilată la semn; 1 ml soluţie conţine 2 mg Fe. (corect)

__Soluţie standard B__ - conţine 0,2 mg Fe/ml

__Soluţie standard C__ - 50 ml soluţie standard B se introduc într-un balon cotat de 1000 ml şi se aduce la semn cu apă. 1 ml soluţie standard C conţine 0,01 mg Fe. Soluţia standard C se foloseşte proaspăt preparată.

__Trasarea curbei de etalonare.__ In şapte baloane cotate de 100 ml se introduc separat 0,1,5,10,15,20,25 ml soluţie etalon C, ceea ce corespunde la 0,10,50,100,150,200 şi 250 µg Fe. In fiecare balon se adaugă apă pînă la 50 ml şi se agită, apoi 2 ml HCl 1N, 2 ml soluţie clorhidrat de hidroxil-

-amină şi se lasă în repaos 1 minut. Se adaugă 10 ml soluţie acetat de amoniu şi cîte 2 ml soluţie 2,2'-dipiridil. Se aduce volumul la 100 ml cu apă distilată. Se lasă soluţiile în repaos 10 minute, apoi se fotometrează la 522 nm, faţă de soluţia zero ca soluţie de referinţă. Se trasează curba de etalonare în coordonatele A - c (µg Fe).

Determinarea Fe din soda caustică solidă

Probele de sodă caustică se trec în soluţie în modul următor. Se cîntăresc probe de 6,5-6,7 g NaOH tehnic şi se dizolvă într-un volum mic de apă distilată. Soluţia se neutralizează cu 14 ml HCl conc. şi se mai adaugă 2 ml în exces. Se fierbe cîteva minute şi după răcire, soluţia se transferă cantitativ într-un balon cotat de 100 ml. Se aduce la semn cu apă distilată şi se omogenizează conţinutul balonului prin agitare. Din această soluţie se iau cote părţi de 30 ml şi se transferă într-un alt balon cotat de 100 ml unde se determină Fe prin metoda cu 2,2'-dipiridil după procedeul descris la trasarea curbei de etalonare. Citirile se fac în raport cu o probă martor. Proba martor. Concomitent se prepară o probă martor care conţine aceeaşi cantitate de HCl conc. ca şi probele de analizat. Se procedează astfel: 16 ml HCl conc. se aduc la sec într-o capsulă de porţelan, reziduul se dizolvă în 2 ml apă distilată şi se evaporă din nou la sec. După reluare cu apă distilată, soluţia se aduce cantitativ într-un balon cotat de 100 ml. Se transferă 30 ml din soluţia obţinută în alt balon cotat de 100 ml în care se adaugă reactivii menţionaţi la curba de etalonare.

Cantitatea de Fe din proba de analizat se calculează cu relaţia:

$$Fe\ \% = \frac{Cx.\ V_1}{V_2.\ a} .10^{-6}.\ 100$$, în care:

Cx - concentraţia Fe(II) din curba de etalonare, în µg

V_1 - volumul balonului cotat în care se aduce proba,

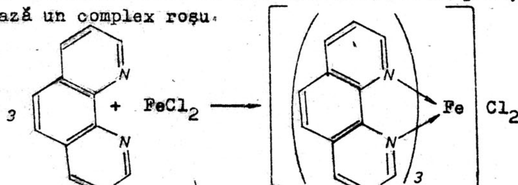
V_2 - cota parte de soluţie luată în lucru,

a - cantitatea de probă luată în analiză, g.

18.3.3 <u>Determinarea fierului cu 1-10-fenantrolină</u>

<u>Principiul metodei</u>

Fe(II) reacționează cu 1-10-fenantrolina la pH=1,5-5,5 şi formează un complex roşu.



care se fotometrează la λ = 510-512 nm.

<u>Reactivi</u>

- 1,10-fenantrolina, soluție apoasă 0,25 %. Reactivul se dizolvă prin încălzire şi se păstrează în frigider,
- Clorhidrat de hidroxilamină, soluție apoasă 10 % .
- Acetat de sodiu, soluție apoasă 25 %,
- Soluție standard A care conține 0,1 mg Fe(II)/ml
- Soluție standard B - 10 ml soluție standard A se diluează la 100 ml; 1 ml conține 0,01 mg Fe(II)/ml.

<u>Modul de lucru</u>

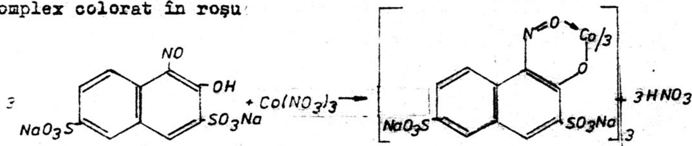
Soluțiile slab acide, care conțin fier se transferă în baloane cotate de 25 ml, se tratează cu 1 ml soluție clorhidrat de hidroxilamină, apoi cu 2 ml soluție acetat de sodiu şi se aduc la pH= 3,5 cu HCl 2N sau soluție de amoniac. Se adaugă apoi 2 ml 1,10-fenantrolină şi se aduc flacoanele la marcă cu apă distilată. După 10 minute se măsoară absorbanța în raport cu soluția reactivului la λ = 512 nm.

<u>Trasarea curbei de etalonare</u>. Curba este liniară în domeniul de concentrație cuprins între 0,2 - 5 µg Fe(II)/ml.

Din soluția standard B se iau cote părți de 0,5; 1; 2,5; 5; 10; 12,5 ml şi se aduc în baloane cotate de 25 ml, corespunzînd concentrațiilor 0,2; 0,4; 1; 2; 4; 5 µg Fe(II)/ml. Se adaugă în ordine reactivii menționați la modul de lucru, se măsoară absorbanțele şi se construieşte graficul de etalonare A-C.

Determinarea cobaltului cu sare nitrozo-R

Co(II) oxidat la Co(III) formează cu sarea nitrozo-R un complex colorat în roșu



care se fotometrează la 560 nm.

Aceasta este cea mai sensibilă reacție cunoscută pentru Co permițînd să se determine 0,05 µg Co/ml.

Reactivi

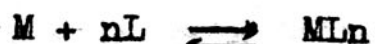
- Sare nitrozo-R, soluție apoasă 0,2 % (păstrată la întuneric)
- $CH_3COONa.3H_2O$ solid
- Fenolftaleină, soluție alcoolică 0,1%
- KOH, soluție 10 %
- HCl 0,5 M ; HNO_3 conc.
- Soluție standard A care conține 0,1 mg Co(II)/ml
- Soluție standard B. 5 ml soluție standard A se diluează la 100 ml - 1 ml conține 5 µg Co(II)/ml.

Modul de lucru. Peste soluția de Co(II) se adaugă 0,5 ml soluție de sare nitrozo-R, 1 g acetat de sodiu și se încălzește la ~ 70°C pentru îndepărtarea acetatului. Se adaugă 5 picături de fenolftaleină și picătură cu picătură o soluție de KOH pînă la colorație roșie, apoi cîteva picături de HCl 0,5M pînă la decolorarea soluției. După fierbere timp de 1 minut, se adaugă 1 ml HNO_3 conc. și se mai menține 1 minut la fierbere. Soluția se răcește la întuneric, se trece în balon cotat de 10 25 ml și după aducerea la marcă cu apă distilată se citește absorbanța în raport cu o soluție martor care conține toți reactivii în afară de soluție de cobalt, la 560 nm.

Trasarea curbei de etalonare. Curba este lineară în domeniul de concentrație 0,5 - 50 µg Co(II) . Din soluția standard B se iau cote părți de 0,1 - 10 ml care corespund concentrațiilor 0,5 - 50 µg Co(II) și se procedează în modul descris mai sus.

18.3.5 Determinarea compoziţiei unor complecşi

Raportul de combinare între metal M şi ligand L



$$M + nL \rightleftharpoons MLn$$

se poate determina prin mai multe metode.

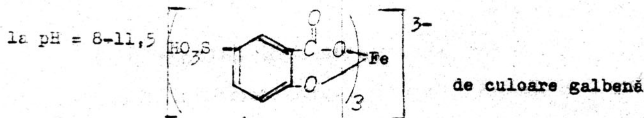
Metoda variaţiilor continue în care se măsoară absorbanţele unei serii de soluţii cu concentraţii molare diferite a celor doi componenţi, astfel ca suma concentraţiilor ambilor componenţi să rămînă constantă; se reprezintă grafic variaţia absorbanţei funcţie de raportul $[L]/[M]$. Abscisa punctului maxim al curbei arată conţinutul molar al celor doi componenţi care intră în compoziţia complexului studiat; metoda se aplică pentru complecşi cu număr de coordinaţie mic şi suficient de stabili.

Metoda raporturilor molare constă în măsurarea absorbanţelor unei serii de soluţii ce conţin cantităţi variabile dintr-un component iar concentraţia celuilalt component se menţine constantă; reprezentînd grafic absorbanţele funcţie de raportul dintre numărul de moli de reactiv şi numărul de ioni gram de metal se obţin două drepte care se întretaie; punctul de intersecţie corespunde compoziţiei molare a complexului.

Metoda raportului pantelor. Se prepară două serii de soluţii: într-o serie concentraţia ionului metalic se menţine constantă şi în exces faţă de concentraţiile variabile ale ligandului iar în cealaltă serie invers; se reprezintă grafic valorile absorbanţelor pentru cele două serii de soluţii şi se obţin două drepte; raportul pantelor acestor drepte corespunde raportului de combinare între metal şi ligand.

Determinarea compoziţiei complexului Fe(III) cu acid sulfosalicilic

Fe(III) formează cu acidul sulfosalicilic, funcţie de pH următorii complecşi:



la pH = 4-8 $[Fe\ (sal)_2]^-$ de culoare brună

şi la pH = 2-2,5 $[Fe\ (sal)]^+$ de culoare roşie

Pentru punerea în evidenţă a complexului care se formează la valori mici ale pH-ului se foloseşte una din metodele descrise mai jos.

Reactivi

- Soluţia I, $Fe_2(SO_4)_3$ $5.10^{-3}M$ în $HClO_4$ 0,1 M
- Soluţia II, acid sulfosalicilic $5.10^{-3}M$ în $HClO_4$ 0,1 M
- Soluţia III, $HClO_4$ 0,1 M.

Metoda variaţiilor continue (Job-Ostromîslenski)

Se prepară 7 soluţii cu următorul conţinut (tabelul 18.4).

Tabelul 18.4. Prepararea soluţiilor pentru metoda Job

Nr. det.	Volume de soluţii, ml			A
	Soluţie I	Soluţie II	Soluţie III	
1	0	10	10	
2	1	9	10	
3	3	7	10	
4	5	5	10	
5	7	3	10	
6	9	1	10	
7	10	0	10	

După 30 minute, se măsoară absorbanţa soluţiilor preparate, la 500 nm, în raport cu apa distilată. Se reprezintă grafic absorbanţa funcţie de raportul concentraţiilor soluţiei I faţă de suma concentraţiilor soluţiilor I şi II. Din grafic se determină raportul de combinare şi se stabileşte formula complexului.

Metoda raporturilor molare

In flacoane de 25-50 ml se prepară 8 soluţii astfel:

Tabelul 18.5. Prepararea soluţiilor pentru metoda raporturilor molare

Nr. det.	Volume de soluţii, ml			A
	Soluţia I	Soluţia II	Soluţia III	
1	4	0	17	
2	4	1	16	
3	4	2	15	
4	4	3	14	
5	4	4	13	
6	4	5	12	
7	4	6	11	
8	4	7	10	

Se măsoară absorbanţa soluţiilor preparate, după 30 min. în raport cu apa distilată, la 500 nm.

Se reprezintă grafic absorbanţa funcţie de raportul soluţiei I (ml)/ soluţie II (ml) şi se determină formula complexului format.

19. TITRARI SPECTROFOTMETRICE

19.1. Generalități, principiul metodei

Metoda spectrofotometrică (fotometrică) se poate întrebuința și indirect pentru stabilirea punctului de echivalență prin determinarea absorbanței soluției de analizat în funcție de volumul de reactiv adăugat în timpul titrării.

Această metodă se poate aplica la orice reacție la care titrantul, componentul de titrat sau produsul de reacție prezintă absorbție optică într-un domeniu al lungimii de undă accesibil (funcție de aparatura cu care se lucrează) și dacă coeficientul molar de absorbție este suficient de mare.

In unele cazuri, în care nici unul din componenții implicați în reacția de titrare nu absoarbe corespunzător se poate adăuga un indicator care absoarbe și cu ajutorul căruia se poate determina punctul final al titrării prin modificarea absorbanței indicatorului.

Principiul metodei. Reactivul se adaugă soluției de analizat cu ajutorul unei microbiurete. Se citește absorbanța după fiecare adăugare a titrantului. Rezultatele obținute se reprezintă grafic în coordonatele absorbanță (A) - volum de titrant (v) obținîndu-se curba de titrare spectrofotometrică care constă în două segmente de dreaptă care se intersectează la echivalență, în cazul titrării unui singur ion sau n+1 segmente în cazul titrării a n ioni.

Pentru eliminarea erorii provocate de diluarea soluției în timpul titrării este necesar de a se face corecția de volum $(v_0+v)/v_0$ unde: v_0- reprezintă volumul inițial al soluției; v- volumul total al soluției de titrant adăugat pentru fiecare punct al titrării la care s-a măsurat absorbanța. Acest raport se înmulțește cu valoarea absorbanței găsită experimental.

Efectul diluției poate fi eliminat sau mult diminuat prin utilizarea unei soluții de titrant mai concentrate (cel puțin de 10 ori mai concentrate decît soluțiile care urmează

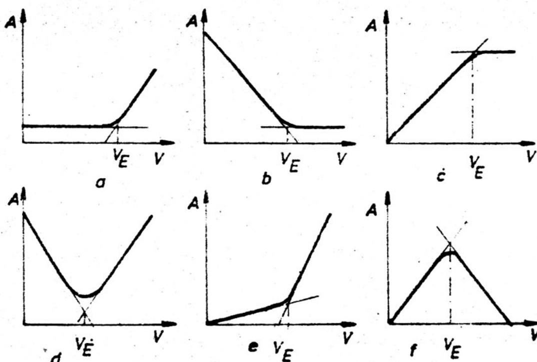
a fi titrate).

Din volumul corespunzător punctului de echivalenţă se calculează concentraţia probei:

$$g = \frac{v.\ f.\ n.\ E}{1000}$$ unde:

g- cantitatea în grame a substanţei de analizat din probă; f- Factorul de corecţie al concentraţiei titrantului; n- normalitatea soluţiei de titrant; E- echivalentul gram al substanţei de analizat.

<u>Curbele de titrare</u>. In fig.19.1. sînt indicate tipurile de curbe de titrare spectrofotometrice



<u>Figura 19.1</u>. Tipuri de curbe de titrare spectrofotometrice.

Curba (a) reprezintă o titrare în care absoarbe numai titrantul, curba (b) o titrare în care absoarbe numai compusul de titrat, iar curba (c) o titrare în care absoarbe numai produsul de reacţie.

Curbele de tip (d) sînt caracteristice titrărilor spectrofotometrice în care absorb ambii componenţi care reacţionează. Pentru curba (e) absorb atît titrantul cît şi produsul de reacţie, dar au coeficienţi molari diferiţi. Curba (f) este caracteristică titrărilor spectrofotometrice în care se formează ca produşi de reacţie, compuşi succesivi

în care numai unul dintre acești compuși absorb. Maximul obținut în acest caz reprezintă transformarea completă în specia absorbantă.

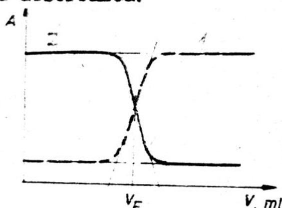


Figura 19.2. Curba de titrare spectrofotometrică a unui acid cu o bază în prezența unui indicator (fenolftaleina) (1) și a unei baze cu un acid (2).

Curba de tipul (2) din fig.19.2. poate reprezenta de asemenea o titrare a unui amestec de doi componenți în care primul nu absoarbe, iar al doilea absoarbe (ex: titrarea amestecului de Bi(III) și Cu(II) cu EDTA).

In mod obișnuit curbele de titrare spectrofotometrice prezintă o rotunjire a curbei în jurul punctului de echivalență. In acest caz volumul de echivalență se determină prin extrapolarea dreptelor și proiectarea intersecției acestora.

Determinarea punctului de echivalență, în cazul în care se utilizează un indicator în titrări acido-bazice, depinde de pH-ul punctului de echivalență cît și de domeniul de viraj al indicatorului. Indicatorii se vor alege după aceleași criterii aplicate în titrimetrie și numai în aceste condiții punctul de echivalență se va afla la mijlocul distanței dintre punctele de intersecție ale extrapolărilor porțiunilor drepte ale curbelor de titrare spectrofotometrică.

19.2. Dispozitivul pentru titrare spectrofotometrică

Pentru efectuarea titrărilor spectrofotometrice se poate folosi spectrofotometrul Spekol la care se atașează dispozitivul special de titrare prezentat în fig.19.3.

Fluxul luminos care vine prin fanta monocromatorului ajunge prin cuva de măsurat (30 ml) pe fotoelementul de seleniu. Inaintea acestuia se află filtrul de compensare spectrală. Cuva (4) poate fi manipulată cu ajutorul unui dispozitiv (5) și se poate schimba cu ușurință. In același timp intră în

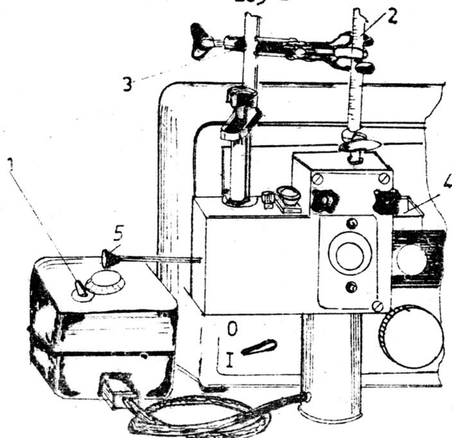


Figura 19.3. Dispozitiv pentru titrare spectrofotometrică.

funcţiune o clapă de închidere care protejează fotoelementul de o iluminare prea puternică.

Sub cuvă se află un motor agitator care este în legătură cu reţeaua de curent alternativ de 220 V,50 Hz. Acesta acţionează bastonaşul magnetic introdus în cuva cu soluţia de analizat asigurînd omogenizarea ei. Dispozitivul de conectare pentru motorul agitator (1) conţine schimbătorul de reţea, transformator şi stabilizator pentru motor şi un potenţiometru pentru reglarea vitezei de agitare. Biureta (2) se fixează în stativul (3) cu clemă. Ciocul biuretei trebuie să fie suficient de lung încît să intre în anexa de titrare şi să ajungă la marginea superioară a cuvei.

In cuvă se introduce aprox. 15 ml soluţie de analizat şi se comută în dreptul fluxului luminos. Se conectează agitatorul. Se adaugă volume mici de titrant şi se citesc absorbanţele corespunzătoare. Se alege astfel concentraţia reactanţilor încît volumul soluţiei finale să nu depăşească 30 ml.

Caracteristicile şi avantajele titrărilor spectrofotometrice.

- Titrările spectrofotometrice se pot efectua în soluţii diluate (10^{-4}- 10^{-6} M), avînd avantajul că se pot efectua şi în cazul cînd sistemul conţine mai multe specii absorbante, cu

condiţia ca reactivul adăugat să fie specific numai pentru specia de determinat;

- Selectivitatea metodei se poate mări prin alegerea condiţiilor optime de mediu (pH, temperatură, prezenţa anumitor ioni), alegerea reactivilor, a lungimii de undă.
- Sensibilitatea este mai mare decît la titrările amperometrice, potenţiometrice, conductometrice;
- Pentru titrare sînt necesare cîteva puncte înainte şi după punctul de echivalenţă (3-4 puncte);
- Măsurarea se poate face cu mare precizie;
- Metoda se poate automatiza;
- Măsurătorile nu sînt absolut necesar a fi făcute la lungimea de undă la care absorbţia este maximă datorită faptului că schimbarea pronunţată a absorbţiei în jurul punctului de echivalenţă nu este prea mult influenţată de sensibilitatea măsurătorilor. Acest fapt reprezintă unul din marile avantaje ale titrărilor spectrofotometrice faţă de alte tipuri de titrări;
- Deoarece numai una din speciile reactante sau produsul de reacţie este necesar să prezinte absorbţie optică, permite extinderea determinărilor spectrofotometrice la foarte multe substanţe care nu absorb.

19.3. Titrarea fotometrică a Cu(II) cu soluţie de complexon III.

Principiul metodei

Ionii de Cu(II) formează cu complexonul III un complex stabil ce prezintă absorbanţă maximă la 625 nm:



$$Cu^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons CuY^{2-} + 2H^+$$

La această lungime de undă pot absorbi şi ionii de Cu^{2+} şi chelatul, dar coeficientul molar de absorbţie al complexului format este foarte ridicat. Punctul de echivalenţă se determină pe cale fotometrică prin construirea graficului dependenţei absorbanţei de volumul de titrant.

Titrarea se poate efectua în două variante.

Varianta I

Titrarea fotometrică a cuprului în prezența altor cationi în mediu acid (tampon acid acetic + acetat)

In acest caz titrarea se execută în domeniul de pH= 2,4 - 2,9. La acest pH complexul cuprului este stabil și Cu(II) se poate determina în prezența altor metale care formează de asemenea cu EDTA complecși dar mai puțin stabili. De exemplu Cu(II) se poate determina în prezența Zn(II) deși $\beta_{CuY^{2-}}$ este puțin mai mare decît $\beta_{ZnY^{2-}}$.

$$\beta_{CuY^{2-}} = 10^{18} \; ; \qquad \beta_{ZnY^{2-}} = 10^{16}$$

Aparatură și reactivi

a) Spectrofotometru prevăzut cu dispozitiv special pentru titrare fotometrică

b) Biuretă sau pipetă

c) Soluție pentru reglarea pH-ului (soluție CH_3COONa + HCl). La o soluție care conține 4,1 g acetat de sodiu anhidru în 50 ml apă distilată se adaugă soluție 1M HCl pînă la stabilirea pH-ului la 2,2 (cu ajutorul pH-metrului);

d) Soluție 0,1 M complexon III (1,9 g complexon III se solvă într-un flacon cotat de 50 ml cu apă distilată. Dacă soluția este tulbure se încălzește puțin.

Metodica determinării

a) Se deschide spectrofotometrul și se fixează la 625 nm;

b) In cuva specială a dispozitivului de titrare se introduc 35 ml apă distilată, 20 ml soluție tampon și 25 ml soluție Cu(II) de concentrație necunoscută (volumele se vor micșora proporțional în funcție de volumul cuvei). Soluția de Cu(II) nu trebuie să conțină mai mult de 1 mol de Cu la 25 ml.

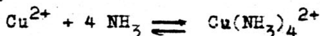
c) Cu ajutorul unei biurete sau pipete se adaugă volume de cîte 1 ml soluție complexon III; se agită soluția și se citește absorbanța (după adăugarea fiecărei porțiuni se agită timp de 1 minut, se oprește agitatorul și se citește absorbanța). Titrarea se continuă cu 4-5 valori de absorbanță după atingerea punctului de echivalență.

Varianta II

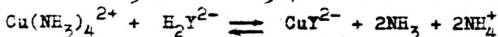
Titrarea fotometrică a cuprului în mediu alcalin (tampon amoniac + clorură de amoniu)

Dacă cuprul nu este însoțit de alte elemente ce pot interfera (Zn,Cd,Al) titrarea se poate efectua și la pH=10 în soluție tampon amoniacală. Măsurarea absorbanței se face la 580 nm.

In timpul titrării fotometrice are loc micșorarea treptată a absorbanței pînă la atingerea punctului de echivalență. Complexonatul de Cu absoarbe la o lungime de undă diferită decît a complexului cupru amoniacal. Reacțiile ce au loc se pot reprezenta:



$$Cu^{2+} + 4\ NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}$$



$$Cu(NH_3)_4^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons CuY^{2-} + 2NH_3 + 2NH_4^+$$

Aparatură și reactivi. Idem ca și la varianta I, numai că în acest caz se utilizează soluție tampon amoniacală.

Metodica determinării

a) Se fixează spectrofotometrul la 580 nm.

b) In cuva specială a dispozitivului de titrare se introduc 8 ml apă distilată, 5 ml soluție tampon amoniacal și 1 ml soluție Cu(II) de concentrație necunoscută. Volumele se vor mări sau micșora în funcție de volumul cuvei. In continuare se titrează ca la varianta I. Cu datele obținute se construiește graficul dependenței absorbanței de volumul de titrant și se calculează concentrația cuprului

Observație. Dacă se lucrează cu soluții de titrant de concentrație mare și cu volume mari de soluție de analizat (80-100 ml), influența modificării volumului în procesul titrării asupra absorbanței este neglijabilă. In caz contrar va trebui să se ia în considerație factorul de diluție care se va multiplica cu absorbanța.

Calculul % Cu din proba analizată. Conținutul procentual de cupru din proba analizată se poate calcula cu relația:

$$\%\ Cu = \frac{V_e \cdot T_{C\ III} \cdot E_{Cu(II)} \cdot V \cdot 100}{E_{CIII} \cdot n \cdot A} \quad \text{unde:}$$

A- grame probă cîntărită
V- volumul flaconului cotat, în care s-a făcut diluarea probei
n- ml probă luată în lucru
V_e- volumul la echivalență determinat din graficul A funcție de volumul de titrant
T_{CIII}- titrul soluție de complexon III

$E_{Cu(II)} = 63,54$; $E_{CIII} = 372$

19.4. Determinarea amestecului de Bi^{3+} și Cu^{2+} cu complexon III

Principiul metodei. In general titrarea spectrofotometrică a unui amestec de cationi este condiționată de următoarele:
- Existența unei diferențe mari între valorile coeficienților molari de absorbție ai compușilor urmăriți în raport cu celelalte componente la lungimea de undă aleasă;
- In cazul reacțiilor de complexare se pot determina simultan mai mulți ioni dacă constantele de stabilitate ale complecșilor lor diferă cu cel puțin 4 ordine de mărime.

La pH = 1,5- 2,4 complexonul III leagă mult mai puternic Bi^{3+} decît Cu^{2+}. Se lucrează la λ = 745 nm. La această lungime de undă nu absoarbe nici unul din cei doi cationi, nici reactivul și nici complexonatul de bismut care se formează primul datorită stabilității mari ($\beta_{CuY^{2-}} = 6,31.10^{18}$; $\beta_{BiY^-} = 8,71.10^{27}$). Se consideră absorbția acvocomplexului Cu(II) neglijabilă. Curba de titrare va avea alura celei prezentată în figura 19.4.

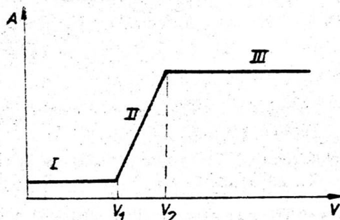
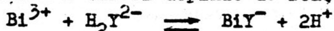


Fig.19.4. Curba de titrare a unui amestec de Bi(III) și Cu(II)

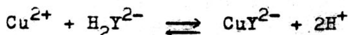
Porțiunea I a curbei depinde de reacția:



$$Bi^{3+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons BiY^- + 2H^+$$

Absorbţia rămîne constantă în timpul titrării ionilor Bi(III) fiind egală cu absorbţia corespunzătoare acvoionilor de Cu(II), complexonatul de bismut avînd un coeficient molar de absorbţie neglijabil la această lungime de undă.

Segmentul II corespunde titrării Cu(II) conform reacţiei:



$$Cu^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons CuY^{2-} + 2H^+$$

Formarea complexonatului de cupru colorat în albastru provoacă mărirea absorbanţei continuu pînă cînd se titrează întreaga cantitate de cupru. Absorbţia creşte proporţional cu concentraţia complexonatului de cupru format. Sfîrşitul titrării Cu(II) marcat prin constanţa absorbţiei la adăugarea în continuare a complexonului III (segmentul III).

Aparatură şi reactivi

a) Spectrofotometru prevăzut cu dispozitiv special pentru titrare spectrofotometrică;

b) Biuretă sau pipetă

c) Soluţie 0,1 M complexon III (1,9 g complexon III se solvă într-un flacon cotat de 50 ml cu apă distilată. Dacă soluţia este tulbure se încălzeşte puţin);

d) Soluţie NaOH 0,5 N pentru reglarea pH-ului

e) Acid monocloracetic p.a. (solid)

f) Soluţie de analizat ce conţine Cu(II) şi Bi(III). Se prepară prin dizolvarea probei în HNO_3 2N astfel ca aceasta să fie de aprox. 0,05 M în Bi^{3+} şi Cu^{2+}.

Metodica determinării

a) Se deschide spectrofotometrul şi se fixează la λ=745 nm

b) În cuva specială a dispozitivului de titrare se introduc 1,5 - 3 ml soluţie ce conţine Bi(III) şi Cu(II) se diluează cu apă distilată la aprox. 1/2 din capacitatea cuvei, se adaugă 0,25 g acid monocloracetic, se omogenizează, apoi se corectează pH-ul soluţiei la 1,5-2,4 cu NaOH 0,5N;

c) Se titrează cu soluţia de complexon III 0,1 M adăugînd volume de cîte 0,1 ml, se agită soluţia timp de 1 minut după fiecare volum adăugat şi se citeşte absorbanţa. Titrarea se continuă cu 4-5 valori de absorbanţă după atingerea celui de-al doilea punct de echivalenţă.

Calculul % de Bi^{3+} şi Cu^{2+} din proba analizată

Conţinutul procentual de Bi(III) şi Cu(II) din proba analizată se poate calcula cu relaţia:

$$\% M = \frac{V_e \cdot T_{CIII} \cdot E_M \cdot V \cdot 100}{E_{CIII} \cdot n \cdot A}$$ în care:

A- grame probă cîntărită

V- volumul flaconului cotat în care s-a dizolvat A g probă

n- ml probă luată în lucru

V_e- volumul la echivalenţă determinat din graficul A funcţie de v ml titrant adăugat

$V_e = V_1$ ml pentru Bi(III); $V_{e(CIII)} = (V_2 - V_1)$ pentru Cu

T_{CIII}- titrul soluţiei de complexon III g/ml

E_M- echivalentul ionului determinat: $E_{Bi} = 208,98$; $E_{Cu} = 63,54$

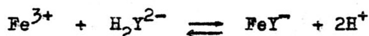
$E_{CIII} = 372$

19.5. Determinarea amestecului de Fe^{3+} şi Cu^{2+} cu complexon III

Principiul metodei

La pH=2 complexonul III leagă mult mai puternic Fe^{3+} decît Cu^{2+}. Se lucrează la $\lambda = 745$ nm. Aliura curbei este aceeaşi ca în cazul titrării Bi(III) şi Cu(II) (figura 19.4).

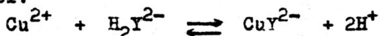
Porţiunea I a curbei de titrare corespunde reacţiei:



$$Fe^{3+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons FeY^- + 2H^+$$

Absorbţia rămîne constantă în timpul titrării Fe(III) şi este egală cu aceea care corespunde acvoionilor de cupru, complexonatul de fier avînd coeficientul molar de absorbţie neglijabil la această lungime de undă.

Segmentul II al curbei corespunde titrării cuprului conform reacţiei:



$$Cu^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons CuY^{2-} + 2H^+$$

Absorbţia creşte proporţional cu concentraţia complexonatului de cupru format, sfîrşitul titrării cuprului este marcat prin constanta absorbţiei la adăugarea în continuare a complexonului III, segmentul III. Deoarece constantele de stabilitate ale celor doi complecşi diferă foarte mult ($\beta_{FeY^-} = 8.10^{26}$;

$\beta_{CuY^{2-}} = 6,3.10^{18}$) cînd în soluţie există ioni ferici, cantitatea de complex cupric este foarte mică şi se poate considera neglijabilă. Citirile absorbanţei după adăugarea soluţiei de complexon III se fac după o agitare de aprox.1 minut astfel încît complexonatul de cupru eventual format să fie descompus conform echilibrului:



$$CuY^{2-} + Fe^{3+} \rightleftharpoons FeY^{-} + Cu^{2+}$$

Aparatură şi reactivi

Aparatura şi reactivii,punctele a,b,c sînt identice ca la titrarea Bi(III) şi Cu(II).

d) Tampon acid monocloracetic + NaOH (94,2 g acid monocloracetic se dizolvă în cca. 800 ml apă distilată, se aduce cu o soluţie de NaOH la pH=2 şi apoi se diluează la 1000 ml cu apă distilată;

e) Soluţia de analizat preparată prin dizolvarea probei care conţine Fe(III) şi Cu(II) trebuie să fie 0,1 M.

Metodica determinării

a) Se deschide spectrofotometrul şi se fixează la 745 nm.

b) In cuva specială a dispozitivului de titrare se introduce 1 ml soluţie care conţine amestecul de Fe(III) şi Cu(II), se adaugă 25 ml soluţie tampon (acid monocloracetic + NaOH). Se titrează cu o soluţie de complexon III 0,1 M adăugat din 0,1 în 0,1 ml, se agită cca.1 minut după fiecare volum adăugat şi se citeşte absorbanţa. Titrarea se continuă cu 4-5 valori de absorbanţă după atingerea celui de-al doilea punct de echivalenţă.

Calculul conţinutului de Fe(III) şi Cu(II) din proba analizată. Se calculează cu relaţia:

$$\% M = \frac{V_e \cdot T_{CIII} \cdot E_M \cdot V \cdot 100}{E_{CIII} \cdot n \cdot A}$$

A- grame probă cîntărită

V- volumul flaconului cotat în care s-a dizolvat A g probă

n- ml probă luată în lucru

V_e- volumul la echivalenţă determinat din graficul A funcţie de volumul de titrant adăugat;

$V_e = V_1$ ml pentru Fe(III); $V_e = (V_2 - V_1)$ ml pentru Cu(II)

T_{CIII}- titrul soluţiei de complexon III, g/ml

E_M - echivalentul ionului determinat: $E_{Fe} = 55,84$; $E_{Cu} = 63,54$

E_{CIII}- echivalentul complexonului III = 372.

20. FLUORIMETRIA

20.1. Generalități. Principiul metodei

Fenomenul emisiei de lumină sub acțiunea unei radiații absorbite (cît timp durează această absorbție) poartă denumirea de fluorescență. La baza metodei fluorimetrice de analiză stă fenomenul de emisie moleculară. In cadrul spectroscopiei moleculare de emisie lungimile de undă și deci domeniul spectral în care moleculele excitate emit, depind de nivelele la care au loc tranzițiile energetice.

Dacă energia primită din exterior de către molecule este mai mare, de exemplu la iradierea cu lumină ultravioletă, acestea vor trece dintr-o stare electronică fundamentală într-o stare electronică excitată.



$$M + h\nu \longrightarrow M^{*} \longrightarrow M + h\nu_1 \; ; \; \nu_1 < \nu$$

Timpul de viață a stărilor moleculare excitate este în medie de ordinul 10^{-8}- 10^{-9} sec, dar poate fi foarte diferit în funcție de condițiile de lucru și de modul cum are loc dezactivarea moleculelor atunci cînd revin la stări energetice cu energie inferioară.

Fluorescența fiind reemisia radiației absorbite, forma spectrului de fluorescență este similară celui de absorbție. Dar o parte din energia absorbită, fiind consumată prin ciocniri energia disponibilă fluorescenței este , conform regulei dată de Stokes, mai mică decît cea absorbită și în consecință, lungimea de undă a luminii fluorescente, va fi totdeauna mai mare decît cea a radiației excitante. Ca urmare, spectrul de fluorescență apare deplasat spre lungimi de undă mai mari față de spectrul de absorbție (fig.20.1).

Legea de bază în analiza cantitativă constă în determinarea intensității fluorescenței I_F, care este dependentă de concentrație (C) conform relației:

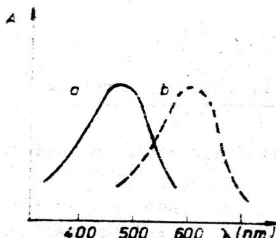


Figura 20.1. Spectrul de absorbție (a) și spectrul de fluorescență (b) a unei soluții de fluoresceină.

$$I_F = 2,3\ B.\ I_0.\ \varepsilon.\ C.\ l$$

în care: I_0- intensitatea radiației de excitare; B- măsura eficienței fluorescenței numită și randamentul cuantic al fluorescenței; ε - coeficientul molar de absorbție; l- grosimea stratului în cm; C- concentrația în mol/l.

Dacă toți parametrii de mai sus se consideră constanți (în afară de concentrație) atunci relația devine:

$$I_F = K.\ C$$

In cazul concentrațiilor mici există o dependență liniară a intensității radiației emise în raport cu concentrația. Dacă se reprezintă grafic log I_F în funcție de log C se obține o curbă de forma celei din figura 20.2.

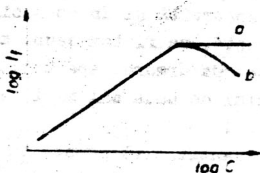


Figura 20.2. Dependența fluorescenței de concentrație.

a) la o soluție incoloră

b) la o soluție colorată.

In cazul soluțiilor colorate, curba prezintă un maxim, după care intensitatea scade repede, datorită autoabsorbției energiei reemise.

20.2. Aparatura şi dispozitive

Aparatele cu care se măsoară fluorescenţa se numesc fluorimetre sau fluorometre. Spre deosebire de fotometrele utilizate în absorbţie, în acest caz iluminarea se face sub un anumit unghi (ex.90^{o}) în raport cu direcţia de observare a fluorescenţei. Aceste aparate sînt de două tipuri: cu citire vizuală şi cu citire fotoelectrică.

Dintre fotometrele cu citire fotoelectrică face parte aparatul "Spekol" aparţinînd firmei Zeiss (RDG). Ca sursă de radiaţii foloseşte fie un bec cu incandescenţă de 6 V,30 w, fie un bec cu vapori de mercur HQE 40; fotoelementul transmite curentul printr-un amplificator tranzistorizat la instrumentul de măsură. Stabilizarea se face cu ajutorul unui stabilizator electromagentic. Ca surse de excitare se folosesc lampa de hidrogen, de wolfram, de mercur. Domeniul spectral dorit se selectează cu filtre sau monocromatoare.

Aparatul este prevăzut cu cuve de 1 cm grosime de strat (1,5 ml). Valoarea de zero a instrumentului de măsură se stabileşte pe fluorescenţa solventului, iar ca valoare de referinţă se poate utiliza fluorescenţa unor etaloane.

In figura 20.3. este redată schema optică a accesoriului FK pentru măsurarea fluorescenţei, care se cuplează la spectrofotometrul monofascicul Spekol.

Radiaţia monocromatică de la fanta (1) de ieşire a spectrofotometrului intră prin lentila plan convexă (2) şi este limitată la un anumit unghi solid de diafragma (3) înainte de a cădea asupra cuvei cu soluţie fluorescentă (4). Pentru a mări sensibilitatea determinărilor,radiaţiile excitatoare parcurg de două ori cuva cu soluţie datorită oglinzii concave (5). Direcţia de observare a fluorescenţei este perpendiculară faţă de cea a radiaţiilor excitatoare şi realizează o dublare a grosimii de strat fluorescent cu ajutorul oglinzii (6). Lentilele (7) şi (9) conduc radiaţiile fluorescente la fotocelula (10). Filtrul (8) de absorbţie sau interferenţă permite îndepărtarea radiaţiilor de lungime de undă mai scurtă de la sursa excitatoare şi totodată să se măsoare un domeniu mai îngust din spectrul

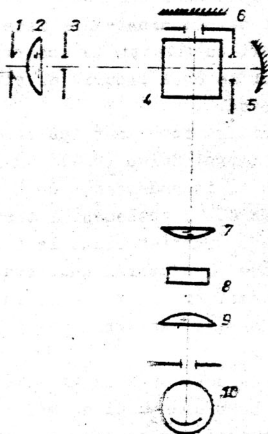


Figura 20.3. Schema optică a accesoriului FK pentru măsurători de fluorescență al spectrofotometrului Spekol.

radiației secundare de fluorescență. Drept referință se folosesc la acest aparat două standarde de fluorescență, unul albastru și unul verde, care în combinație cu filtrele de culoare (8) permit acoperirea întregului domeniu spectral. Aceste standarde au forma cuvelor de măsurare și sînt introduse în locul acestora în aparat. Se mai pot întrebuința drept standarde soluții care conțin cantități cunoscute din substanța fluorescentă pe care o dozăm sau soluții de substanțe puternic fluorescente (sulfat de chinină, fluoresceină-Na).

În general determinările de fluorescență se fac după două tehnici: prin transparență și prin difuziune (fig.20.4)

În primul caz (a) sursa de lumină și receptorul sînt așezate în aceeași direcție. Avantajul metodei este că lumina Tyndall nu deranjează, în schimb partea neabsorbită a luminii excitante trebuie puternic filtrată.

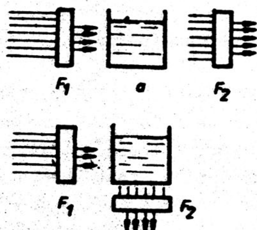


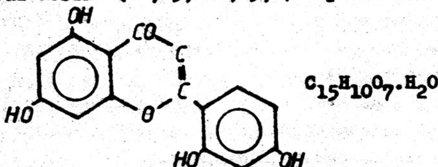
Figura 20.4. Tehnica determinărilor de fluorescență.
a) prin transparență
b) prin difuziune

In cazul observării prin difuziune (b) sursa și detectorul nu sînt așezate în aceeași direcție. Dacă filtrele F_1 și F_2 sînt complementare, cîmpul vizual este întunecat pînă cînd nu se produce fluorescența. Efectul Tyndall trebuie eliminat.

20.3. Determinări fluorimetrice

20.3.1. Determinarea fluorimetrică a aluminiului cu morină

Determinarea fluorimetrică a aluminiului se poate efectua cu reactivul morină (2', 3, 4', 5, 7 - pentahidroxiflavona)



$C_{15}H_{10}O_7 \cdot H_2O$

Metoda este aplicabilă la concentrații extrem de mici de aluminiu - părți per bilion.

Ionii interferenți sînt: F^-, PO_4^{3-}, Cu^{2+}, Cr^{3+}.

Reactivi

- Soluție de morină - 0,1 g morină se dizolvă în 100 ml amestec de 86 % etanol, 9% metanol și 5% apă distilată;

- Apă distilată deionizată (nu trebuie să conţină mai mult de 1 p.p.b. aluminiu);
- Soluţie standard de aluminiu - 0,1758 g $AlK(SO_4)_2.12\ H_2O$ se dizolvă în apă distilată, se adaugă 1 ml de H_2SO_4 1:1 într-un flacon de 1000 ml care se diluează la semn; soluţia astfel preparată conţine 10 µg Al/ml. Soluţia standard se poate prepara din sîrmă de aluminiu de înaltă puritate sau din azotat de Al;
- Soluţie de sulfat de chinină - 10 mg sulfat de chinină se dizolvă în 1000 ml H_2SO_4 0,1 M. Această soluţie este foarte stabilă;
- Soluţie de acid acetic 1:1 - se diluează un volum de acid acetic glacial cu un volum egal de apă distilată deionizată.

Modul de lucru. Intr-un flacon cotat de 100 ml se introduce proba de analizat care conţine aluminiu, se adaugă 1 ml acid acetic 1:1 şi 5 ml soluţie morină, apoi se diluează la 100 ml cu apă deionizată. pH-ul optim de lucru este 3.

Soluţia se lasă la temeperatura camerei 20 minute şi se citeşte fluorescenţa corespunzătoare la fluorimetru întrebuinţînd o sursă de excitare la 440 nm şi un filtru de fluorescenţă la 525 nm. Citirile se pot efectua imediat dacă flaconul cotat se încălzeşte pe baie de apă 1/2 minut şi apoi se răceşte.

In mod similar se construieşte curba de etalonare care conţine între 1-5 p.p.b. Al^{3+}. Fluorimetrul se aduce la 100 cu cel mai concentrat standard şi cu soluţia de sulfat de chinină. Se măsoară citirile pentru fiecare standard. Se reprezintă grafic citirile faţă de concentraţia Al în micrograme pe litru. Se obţine concentraţia necunoscută din această curbă.

20.3.2. Determinarea fluorimetrică a fluorurilor

Determinarea fluorimetrică a ionului F^- se bazează pe micşorarea intensităţii fluorescenţei compusului Al^{3+}-morină. Este necesar ca din soluţie să fie separaţi diverşi ioni care pot reacţiona cu ionul Al^{3+}.

Reactivi
- Soluţie tampon - 94,5 g acid monocloracetic + 57,5 cm^3 acid acetic glacial + 40,5 g NaOH se dizolvă în 500 ml apă distilată;

- Soluţie $KAl(SO_4)_2$ - 2,3744 g $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ se dizolvă la 1000 ml. 200 ml din această soluţie se diluează la 1000 ml cu apă;
- Soluţie Al-morină - se amestecă 2 volume soluţie morină (0,25 g morină se dizolvă în 250 ml alcool) cu 48 volume alcool, 8 volume soluţie tampon şi 2 volume soluţie $KAl(SO_4)_2$.

Modul de lucru. După separarea ionului F^- de ionii interferenţi (de exemplu prin distilare) se aduce pH-ul soluţie la 4. Din soluţia de analizat (ce nu conţine peste 20 µg F^-/ml) se iau 35 ml şi se introduc într-un balon cotat de 100 ml. Se adaugă 60 ml soluţie Al-morină. Flaconul cotat se aduce la semn cu apă distilată, se omogenizează, iar după 20 minute se măsoară fluorescenţa soluţiei la 440 nm.

Determinarea se efectuează prin etalonare, construind în condiţii similare o curbă de etalonare.

20.3.3. Determinarea fluorimetrică a aluminiului cu oxină

Principiul metodei. Pentru determinarea fluorimetrică a aluminiului se poate întrebuinţa oxina (HOX). Chelatul $Al(OX)_3$ se extrage cu cloroform. Se măsoară intensitatea fluorescenţei extractului, care creşte cu creşterea concentraţiei aluminiului în extract. Metoda permite de a determina pînă la 0,004 µg/ml aluminiu. Ionii care interferă pot fi separaţi pe cationiţi, deci se adaugă fluorură pentru mascarea aluminiului. Demascarea aluminiului se face întrebuinţînd o soluţie tampon amoniac-acetat. Oxinatul de aluminiu se extrage în aceste condiţii la pH=5,7. Determinarea nu este împiedicată de prezenţa următoarelor metale într-un exces de 20 ori: Fe(III), Zn, Co, Ni, Cu, Cd, Sn, Bi, Tl, Mo şi V. In şi Ga deranjează determinarea.

Aparatură şi reactivi

a) Fluorimetru sau spectrofotometru "Spekol" cu dispozitiv F.K pentru măsurători de fluorescenţă;

b) Soluţie oxină 0,2% în cloroform

c) Soluţie standard fluoresceină: 0,2 mg fluoresceină în 150 ml apă,

d) cloroform.

Metodica determinării. 40 ml soluţie de analizat care conţine > 0,01 µg Al în acid sulfuric diluat, se tratează cu 10 ml soluţie oxină lent în aprox.2 minute şi apoi seadaugă soluţie de amoniac pentru a se atinge pH-ul 8-11. Fazele se agită energic 30 sec., se separă cloroformul, apoi faza apoasă se spală de 2 ori cu cloroform în părţi de cîte 4 ml. Extractele se reunesc, se adaugă cloroform pînă la 20 ml şi se adaugă 1 g Na_2SO_4 anhidru.

Pentru reducerea absorbanţei în domeniul UV al spectrului înaintea măsurătorii fluorescenţei o cotă parte a soluţiei se diluează într-un flacon cotat de 4 ori. Fluorescenţa se măsoară la 525 nm faţă de o soluţie standard de referinţă; pentru excitare se întrebuinţează o lungime de undă emisă la 440 nm.

Oxinaţii altor elemente care se extrag la pH 8-11 sting fluorescenţa oxinatului de aluminiu şi deranjează determinarea Pentru a îndepărta total influenţa lor este necesar de a fi în cantitate de 20 ori mai mici faţă de aluminiu în extract.

Următoarele elemente, prezente în cantitate pînă la 50 µg nu deranjează determinarea: Ag,Bi,Ca,Ce,Co,Cs,Cu,Fe,Hg,Mn,Mg, Mo,Ni,Pb,Sn,Th,Tl,U şi V. Be,Cd şi Zn interferă.

21. SPECTROMETRIA DE ABSORBTIE MOLECULARA - IR

21.1 Generalităţi.

In toate sistemele în care atomii sînt uniţi prin covalenţe (radicali, ioni poliatomici, molecule) există mişcări caracteristice de: rotaţie în jurul unor axe, vibraţie în jurul unor puncte de echilibru. Aceasta înseamnă că, moleculele, la absorbţia sau emisia de energie, posedă diverse stări energetice proprii: de rotaţie, de vibraţie, electronice etc. Energia totală a moleculei se poate scrie aditiv:

$$E_T = E_{tr} + E_r + E_v + E_e + E_{o.n} + E_d \quad \text{unde:}$$

E_{tr} = energia de translaţie;

E_r = energia de rotaţie;

E_v = energia de vibraţie;

E_e = energia electronică;

$E_{o.n}$ = energia de orientare nucleară;

E_d = energia de alte tipuri.

Absorbţia energiei corespunzătoare dă naştere tranziţiilor radiative . Cele mai importante tipuri sînt:

- tranziţiile de rotaţie care dau spectre în domeniul microundelor, domeniu foarte sărac în energie, ele fiind excitate chiar la temperatura obişnuită;
- tranziţiile de vibraţie dau spectre în domeniul infraroşu (IR) şi necesită energii de excitare de ordinul Kcal/mol; ele sînt întotdeauna însoţite şi de tranziţii de rotaţie, de aceea se mai numeşte şi spectru de rotaţie-

vibrație;

- tranzițiile electronice (între orbitalii moleculari) ale electronilor legăturilor covalente, necesită cele mai mari energii. Ele dau spectre situate în domeniul ultraviolet (UV) și vizibil, fiind totdeauna însoțite de tranzițiile de rotație și vibrație.

Spectrometria în infraroșu(IR)

Spre deosebire de atomi, la care excitarea și revenirea în starea fundamentală sînt procese perfect reversibile, în cazul moleculelor, datorită fragilității legăturilor, excitarea din exterior poate provoca disocierea unor legături sau, chiar, a moleculei în întregime; spectrul molecular apare la o valoare a energiei strict determinată de relația lui Plank $\Delta E = h\nu$.

Moleculele diatomice au posibilitatea să execute vibrații în care atomii se apropie și se depărtează unul de celălalt periodic, oscilînd în jurul punctului comun de echilibru. Acestea sînt mișcările denumite vibrații de întindere sau de valență (notate cu ν), deoarece au loc în lungul legăturii de valență. In moleculele triatomice, de tipul AB_2 (SO_2, CO_2, NH_2, NO_2 etc), vibrațiile de întindere pot fi simetrice (ν_{sim}) sau antisimetrice (ν_{as}). In afara vibrațiilor de întindere, în moleculă se produc mișcări cu modificarea unghiului de valență, așa-numitele vibrații de deformare. In moleculele triatomice acestea pot fi în plan (δ): de tip forfecare, balansare, sau în afara planului (γ) de tip răsucire, clătinare. Energia necesară modificării amplitudinii unei vibrații de întindere este mai mare decît cea necesară modificării amplitudinii unei vibrații de deformare, de aceea, ultimele vor apare la numere de undă mai mici în spectrul IR.

In fig.21.1 sînt date modele ale acestor vibrații:

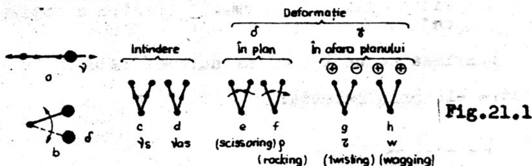


Fig.21.1

Energia de vibrație a legăturii se calculează după relația:

$$E_{vibr} = h.\nu\ (v+1/2) - \frac{h^2\ \nu^2}{4D}\ (\ v\ +\ 1/2)^2 \text{ unde:}$$

h = constanta lui Planck ($6,62.10^{-27}$ erg/sec)

ν = frecvența proprie de vibrație a legăturii

v = numărul cuantic de vibrație (0,1,2 etc)

D = energia de disociere a legăturii.

Din relație rezultă că molecula nu poate absorbi decît anumite energii cuantificate, dînd naștere în spectrul IR unor maxime de absorbție. Ele apar în spectru sub formă de benzi (și nu ca linii), deoarece trenzițiile de vibrație sînt însoțite totdeauna și de tranziții de rotație, ceea ce conferă aspectul deosebit de complex al spectrelor de absorbție, în comparație cu cele de emisie. Frecvența unei benzi de absorbție în spectrul IR se poate calcula cu ajutorul relației lui Huck:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \text{unde:}$$

$\bar{\nu}$ = numărul de undă. Această mărime este egală cu inversul lungimii de undă (în cm) și se exprimă în cm^{-1};

K = constanta de forță (sau de tărie a legăturii) care se exprimă în dyn/cm;

m_1, m_2 = masele absolute ale atomilor care interacționează, exprimate în Kg;

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$ = masa redusă;

c = viteza luminii în $cm.s^{-1}$ (pentru a obține $\bar{\nu}$ în cm^{-1}).

Lungimea de undă (λ) și numărul de undă ($\bar{\nu}$) sînt legate între ele prin relația:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{x\ (\mu m)} 10^4$$

Deoarece fiecare sistem în vibrație, absoarbe la o anumită lungime de undă (sau frecvență), rezultă că fiecare maxim spectral (pic) corespunde unei vibrații, specifice unei anumite legături din moleculă. Apariția acestor maxime de absorbție este limitată de reguli de selecție fundamentate mecanico-cuantic - care arată că apariția lor se datorează unor legături sau molecule care, în cursul unei vibrații, generează un dipol temporar care pulsează cu frecvența vibrației fundamentale . Vibrații normale sau fundamentale sînt acele vibrații pe care o moleculă, în ansamblul ei, le execută păstrînd fix centrul său de gravitate.

In moleculele diatomice aceasta este posibil numai pentru moleculele dipolare; cele nepolare nu dau spectre în IR. In cazul moleculelor poliatomice nu se mai pune condiția polarității.

Poziția benzilor spectrale (maximum de absorbție, în spectrul IR ca lungime de undă (λ) sau număr de undă ($\bar{\nu}$) depinde de mai mulți factori: constanta de forță (K), masa redusă (μ), factori intra- și intermoleculari.

Domeniile regiunii spectrale IR

Interpretarea spectrelor urmărește întreg domeniul IR

care se compune din trei domenii:

1) IR apropiat (125oo - 4ooo cm^{-1}). Toate benzile din acest domeniu se datoresc vibrațiilor grupărilor care conțin hidrogen: - CH, - OH, - NH; Benzile sînt slabe. Solvenți ca: apa, alcoolii, hidrocarburile etc. nu se pot utiliza; cele mai bune rezultate le dă utilizarea CCl_4. In acest domeniu se studiază structura moleculară (legătura de hidrogen, izomeria ceto-enolică), echilibre de hidroliză și se pot face unele aproximări cantitative.

2) IR mediu (4ooo - 65o cm^{-1}) este deosebit de valoros în scopuri analitice și studii de structură. Majoritatea substanțelor sînt investigate în acest domeniu. La rîndul lui, acest domeniu se împarte în două subdomenii:

- zona din jurul valorii 135o cm^{-1} unde apar cele mai importante vibrații de întindere pentru majoritatea compușilor chimiei;

- zona de sub 135o cm^{-1}, unde apar, de asemenea, vibrații de întindere.

Atribuirea benzilor în acest domeniu este deosebit de dificilă datorită suprapunerii a numeroase vibrații de întindere și deformare .

3) IR îndepărtat (65o - 1oo cm^{-1}). Este un domeniu greu de investigat datorită: energiei scăzute a radiației, difuziei și absorbției atmosferice. Benzile de absorbție care apar în acest domeniu se datoresc vibrațiilor de întindere ale unor legături între atomi grei: S-S, C-Br, S-M etc. Domeniul se utilizează în analiza funcțională a grupelor, în analiza calitativă, în aproximări cantitative. Datorită formării legăturilor între atomi grei într-o moleculă, spectrul modificat

al moleculei este foarte sensibil în acest domeniu. De aceea se pot studia unii complecşi cu metalele, izomerii şi chiar proprietăţile termodinamice ale moleculelor.

Spectrul moleculelor poliatomice. Frecvenţe de grup caracteristice

Spre deosebire de moleculele di- şi triatomice, moleculele poliatomice dau spectre complicate datorită numeroaselor posibilităţi de vibraţie şi rotaţie ale atomilor sau grupelor de atomi din molecule: vibraţii de întindere simetrică sau antisimetrică, vibraţii de deformare în plan sau în afara planului . Interpretarea acestor spectre se poate face numai dacă admitem că molecula este formată din mai mulţi oscilatori diatomici, în care atomii sînt legaţi covalent. Molecula, în ansamblul ei, nu trebuie să posede un moment electric permanent pentru a absorbi în IR, în schimb, legăturile dintre atomi trebuie să fie polare. Moleculele mari au un număr crescut de vibraţii normale. Situaţia însă se simplifică deoarece, anumite legături, mai ales cele ale unor grupări funcţionale (alcooli, fenoli, aldehide, cetone, amine etc.) prezintă benzi caracteristice, intense şi la frecvenţe bine determinate, puţin influenţate de prezenţa altor legături din moleculă. Ele pot fi usor atribuite grupelor respective de atomi şi poartă denumirea de frecvenţe de grup. Deoarece nici o grupă funcţională nu este centrosimetrică, toate dau benzi spectrale în IR. Aceste frecvenţe de grup sînt specifice deoarece grupele functionale posedă, în majoritate, două tipuri de legături:

a) între doi atomi cu mase foarte diferite de tipul Y-H (unde Y = O,N,S,C etc.). Frecvenţele vibraţiei de întindere ν_{Y-H} vor fi situate în zona 3000-3500 cm^{-1} a spectrului IR, deoarece masele reduse sînt în toate cazurile (vezi relaţia 3)

aproape de masa hidrogenului.

In cazul legăturilor de tip C-Y (unde $m_c \lll m_y$) care au masa redusă apropiată ca valoare de masa carbonului, vor avea frecvenţa vibraţiei de grup (relaţia 3) diferită de cea a legăturii C-C sau C-H, din scheletul moleculei;

b) legăturile duble şi triple au constantele de forţă aproximativ duble şi triple faţă de cea simplă; rezultă, conform relaţiei 3, că frecvenţa lor va fi în alte domenii spectrale, diferite, faţă de cele ale legăturii simple. Observarea grupelor separate de frecvenţe este posibilă doar cînd o mare parte a energiei este localizată, în mişcare, pe un număr mic de atomi. De aceea, noţiunea de frecvenţă de grup este acceptată numai cînd ea este ultima interacţiune dintre vibraţia moleculei şi cea a grupului de atomi studiat.

Factori care influenţează frecvenţele de grup

Două categorii de factori influenţează frecvenţele caracteristice ale grupelor funcţionale.

1. Factori interni (intramoleculari): ei pot fi sesizaţi dacă se lucrează în solvenţi nepolari:

- efectul de masă: schimbările în distribuţia masei într-o anume parte a moleculei, modifică atît forma cît şi modul de vibraţie. Un exemplu îl constituie utilizarea produşilor deuteraţi în locul celor cu hidrogen, fapt care modifică remarcabil masa redusă a legăturii, deci şi frecvenţa de vibraţie a acesteia (relaţia 3). Acest efect poate fi utilizat în studiul complecşilor metalici, a izomerilor de rotaţie etc. ;

- efecte electrice. Schimbările în distribuţia electronilor care afectează legătura şi constanta ei de forţă (efec-

te inductive şi mezomere) modifică frecvenţa de vibraţie, caracteristică grupului atomic respectiv. Conjugarea grupelor nesaturate afectează benzile caracteristice (creşte intensitatea şi scade frecvenţa), prin posibilitatea apariţiei unor forme mezomere;

- legătura de hidrogen intramoleculară, care duce la asocieri independente de concentraţia probei, modifică mult frecvenţa (scade) unor benzi de absorbţie. Ea schimbă, de asemenea, intensitatea benzilor. Mărimea schimbărilor de frecvenţă depinde de tăria legăturii de hidrogen şi poate fi corelată cu distanţa între grupările implicate în asociere;

- efectul de cuplare vibraţională. Dacă între doi atomi cu o diferenţă de masă mare există o legătură, restul moleculei nu o influenţează prea mult. In cazul în care, pe toată molecula masele si constantele de forţă sînt aproximativ egale, nu se poate vorbi de frecvenţă de grup. Se ia ca exemplu o moleculă ipotetică triatomică A-B-C cu atom comun B cînd cei trei atomi sînt similari iar constantele de forţă ale legăturilor A-B şi B-C sînt apropiate, Nu li se pot atribui frecvenţe de grup. Gradul de cuplare între grupe este factorul care permite atribuirea vibraţiilor (respectiv benzilor de absorbţie). Existenţa atomului comun determină o rezonanţă între ambele legături si, implicit, o cuplare puternică în moleculă. Frecvenţele vibraţiilor cuplate se distribuie în jurul valorii frecvenţei unei singure grupări, cum este cazul în moleculele de SO_2, CO_2, H_2O etc. Dacă în moleculă sînt prezente două grupe identice în poziţii alăturate sau separate între ele printr-un alt atom se poate produce, de asemenea, o cuplare. In concluzie, cuplarea apare într-o moleculă care posedă vibraţii

de aceeaşi simetrie.

2. Factori externi (intermoleculari)

Tehnicile de lucru în determinările IR (soluţie, film lichid, probe solide, fază gazoasă) produc variaţii remarcabile ale poziţiei benzilor spectrale. Măsurători corecte ale frecvenţelor de pot realiza folosind soluţii de probă în solvenţi nepolari.

- interacţiunile solvent-probă - sînt importante în stabilirea corectă a benzilor spectrale. Ele se manifestă, deobicei, prin asocieri moleculare (de alt tip decît legătura de hidrogen, care va fi prezentată ca un factor aparte), manifeste în spectrul IR. Asocierea moleculară, la rîndul ei, este puternic influenţată de concentraţia şi temperatura soluţiei ca şi de polaritatea solventului;

- legătura de hidrogen este o formă de asociere moleculară care modifică în mare măsură frecvenţa grupului atomic participant la legătură şi intensitatea benzilor. Frecvenţa grupurilor implicate în această asociere depinde de tăria legăturii: cînd valoarea frecvenţei de întindere scade, datorită legăturii de hidrogen, creşte valoarea frecvenţelor de deformaţie;

- efectele electrice, ca factor extern, sînt datorate electronegativităţii unor atomi din moleculă (uneori aceste efecte includ şi rezonanţa);

- natura solventului poate influenţa unele echilibre (de exemplu tautomeria) care pot fi studiate cu ajutorul spectroscopiei în IR.

Intensitatea benzilor spectrale IR poate fi apreciată calitativ, după valoarea absorbţiei:

- benzi slabe (s) cu absorbţia (A) între o-25%:

- benzi medii (m) cu absorbţia între 25-5o%;
- benzi intense (i) cu absorbţia între 5o-75%;
- benzi foarte intense (fi) cu absorbţia între 75-1oo%.

Ele sînt dependente de concentraţia şi grosimea stratului.

In cazul aproximărilor cantitative, intensitatea benzilor spectrale se determină după legea lui Lambert-Beer:

$$\log \frac{Io}{I} = \varepsilon . l . c \quad \text{unde:}$$

Io,I = intensităţile fluxului luminos incident şi transmis;

ε = coeficientul molar de absorbţie care caracterizează compusul analizat (cînd concentraţia se exprimă în moli/l);

l = grosimea cuvei în cm;

c = concentraţia soluţiei în moli/l.

Pentru evaluarea intensităţii benzilor se calculează valoarea lui ε.

21.2. Aparatura

Spectrele de absorbţie în IR se trasează cu ajutorul **spectrometrului** cu dublu fascicul fig.21.2 compus din:

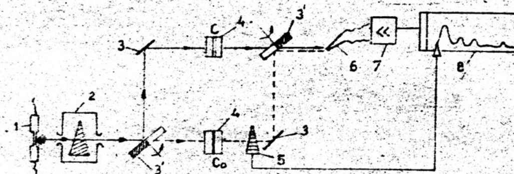


Fig.21.2

1 - surse de radiaţii: un baston de silită (CSi) numit sursă Globar sau lampă Nernst cu filament care conţine oxizi de toriu,

zirconiu şi ceriu. Temperatura de lucru atinge 1000 - 1800 °C, iar radiaţiile emise acoperă întreg domeniul IR;

2 - monocromatorul poate fi prismă sau reţea rară de difracţie. Din radiaţia emisă de sursă este selectată o lungime de undă care variază în timp. Prismele sînt din materiale transparente în IR: NaCl, LiF, KBr. Monocromatorul poate fi plasat în aparat înainte sau după cuva cu probă;

3-3' - sistemul de oglinzi (plane şi rotative) care asigură obţinerea a două fascicule IR identice (dublu fascicul) care străbat cuva cu proba şi cea cu solvent;

4 - cuvele pentru probă şi solvent sînt construite din materiale cu transparenţă şi de grosime identice care asigură sesizarea doar a absorbţiei datorată probei;

5 - dispozitivul de compensare (tip "pieptene") care asigură echilibrarea celor două fascicule IR prin atenuarea fluxului de radiaţii care au străbătut solventul. Dispozitivul este cuplat cu înregistratorul;

6 - receptorul (detectorul) de radiaţii este un termocuplu (termorezistenţă) sensibil la radiaţiile IR, pe care, după ce au trecut prin cuve, le transformă în curent electric (mv);

7 - amplificatorul este un sistem electronic cu rolul de a transforma semnalul primit de la receptor într-unul capabil să acţioneze înregistratorul;

8 - înregistratorul este un dispozitiv mecanic de trasare a spectrelor cu cerneală specială pe o hîrtie cu diviziuni specifice.

21.3. Studiul substanţelor prin spectrometrie IR.

Studiul complet al unei probe prin spectrometrie IR (atunci cînd este posibil) se realizează atît în fază gazoasă, cît şi în fază solidă şi lichidă.

- <u>în fază gazoasă</u>, proba se introduce în cuve speciale cu pereţii din NaCl;

- <u>în fază lichidă</u>, se utilizează două tehnici: în soluţie sau film lichid.

Probele substanţelor solide sau lichide se dizolvă în solvenţi corespunzători(sau în solvenţi complementari care acoperă tot domeniul IR), utilizînd o,5 - 5 mg probă pentru a asigura o concentraţie de 1-5%.

Substanţele lichide pot fi uneori aplicate direct în cuve speciale sub formă de straturi subţiri (filme de o,ol-o,1 mm), fără a mai fi transformate în soluţii;

- <u>în fază solidă</u> pot fi pregătite substanţele solide (solubile sau insolubile) sub formă de pastile de KBr. Bromura de potasiu anhidră (2oo mg) se mojarează cu 1 mg de probă, se introduce într-un vibrator electromagnetic pentru omogenizare şi se presează sub forma unei pastile subţiri, aproape transparente. Pentru compensare se utilizează o pastilă identică din KBr fără probă. Tot în fază solidă se poate folosi o suspensie a substanţei solide într-o hidrocarbură parafinică (numită nujol); pasta uleioasă obţinută este introdusă între două plăci de NaCl.

Spectrul IR obţinut după înregistrarea radiaţiei transmise (neabsorbită de probă) are următoarele coordonate (fig.21.3)

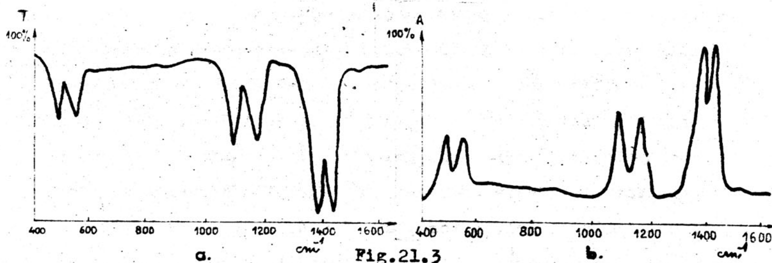


Fig.21.3

abscise este divizată liniar în mod frecvent în numere de undă $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] şi foarte rar în lungimi de undă λ[μm]. Ordonata este divizată liniar în raport cu transmisia procentuală (T %) şi, mai rar, cu absorbţia procentuală (A %). Relaţiile care dau aceste mărimi sînt:

$$T\,\% = \frac{I}{I_o} \cdot 100 \; ; \qquad A\,\% = \frac{I_o - I}{I_o} \cdot 100$$

După cum se vede din fig.21.3, notat cu a este spectrul SO_2 în care transmisia de 100% este la partea superioară iar benzile sînt dispuse cu vîrful în jos. In multe lucrări însă, spectrele IR sînt trasate invers, deci rotite cu 180°.

21.3.1 Metodologia de interpretare a spectrelor IR

Datorită caracterului aproape individual al spectrelor IR (pot fi asemănate cu constantele fizice ale unor substanţe) ele sînt larg utilizate în analiza calitativă pentru identificarea substanţelor şi controlul purităţii unor produşi. Pot fi utilizate, de asemenea, în determinări de structură şi în analiza cantitativă (controlul producţiei, studii cinetice).

Metodologia de interpretare a spectrelor IR este în general bazată pe compararea spectrelor substanţei investigate cu spectrul ei etalon trecut în cataloage speciale şi atribui-

rea benzilor din spectru, unor anumite frecvenţe de grup. La citirea spectrului IR înregistrat nu este neapărat necesar să se identifice toate benzile (pic-urile) şi să se stabilească apartenenţa lor. Este suficient să se delimiteze cîteva benzi esenţiale, care corespund principalelor grupări funcţionale care caracterizează compusul. (de exemplu frecvenţa grupărilor funcţionale alcool, cetonă, amină etc.). De asemenea, trebuie să se ţină seama şi de anumite particularităţi structurale: izomerie sterică, legături duble conjugate, legături de hidrogen etc. De obicei, se aleg grupările funcţionale ale căror frecvenţe nu variază foarte mult nici ca poziţie în spectru, nici ca intensitate.

Identificarea substanţelor se bazează pe identitatea spectrelor. Fiecărei substanţe pure îi este caracteristic şi invariabil propriul spectru. Pentru a stabili identitatea a doi compuşi se procedează în felul următor:

- se utilizează concentraţii egale de substanţe pure şi se compară spectrele. De dorit este executarea spectrelor în două faze diferite;
- se trasează spectrele compuşilor la concentraţii mari pentru a pune în evidenţă benzile slabe;
- se identifică principalele benzi ale fiecărui compus (se stabileşte numărul de undă) şi apoi se compară între ele.

Metoda este utilă în multe cazuri pentru identificarea racemaţilor şi enantiomerilor (dau spectre diferite în fază solidă), a polimerilor etc.

<u>Exemple de interpretare a unui spectru:</u>

1) metil-etil-cetona: $CH_3CH_2COOCH_3$ (fig.21.4)

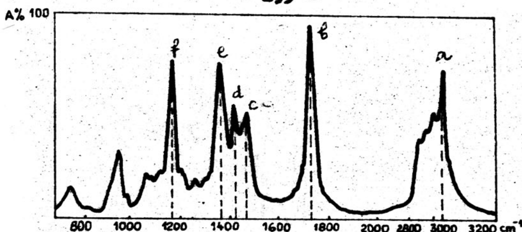


Fig.21.4

Se stabilesc principalele maxime de absorbţie din spectru; ele apar la $\bar{\nu}$: 2990 cm^{-1} (a), 172o cm^{-1} (b), 1475 cm^{-1} (c), 142o cm^{-1} (d), 137o cm^{-1} (e) şi 1170 cm^{-1} (f). Dacă se caută aceste valori în tabele la principalele grupe de atomi (respectiv legături) ale metil-etil-cetonei, adică: C = O; CH_2; $-CH_3$; $-CH_3$ nelegată de grupa -C=O; $-CH_3$ şi $-CH_2$ legate direct de gruparea cetonă, concluzia este următoarea:

a) reprezintă banda vibraţiilor de întindere ale grupelor $-CH_2$ şi CH_3;

b) vibraţii de întindere a grupării -C = O;

c) vibraţii de deformaţie antisimetrică a grupei $-CH_3$ nelegată la -C = O;

d) vibraţii de deformaţie a grupelor CH_3 şi CH_2 legate direct de -C = O;

e) vibraţii de deformaţie a grupei $-CH_3$;

f) vibraţii a grupei -C = O.

2) <u>Structura atribuită compusului 2 N-o-Br-fenil-tiocarbamoil-β-ciclohexandiona 1,3</u> corespunde formulei generale din fig.21.5. Ţinînd cont de existenţa a doi atomi de hidrogen labili în moleculă, pot exista mai multe forme tautomere, toate închizînd cicluri prin legături de hidrogen. Cea mai posibilă structură este dată în fig.21.6, iar spectrul IR este redat în fig. 21.7

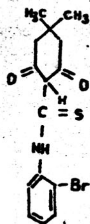


Fig.21.5

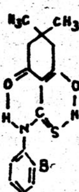


Fig.21.6

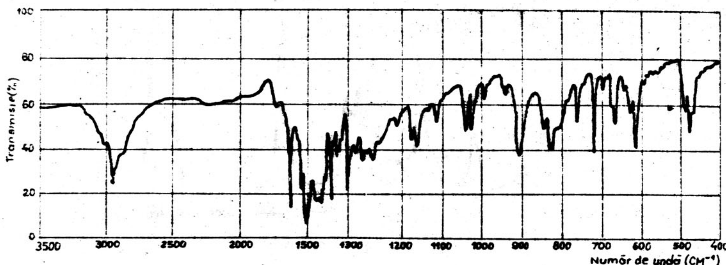


Fig.21.7

Molecula prezintă cinci benzi caracteristice:

1750-1740 cm^{-1} - vibrația de întindere a legăturii C = O (ceto);

1620-1600 cm^{-1} - vibrația de întindere a legăturii C = O (enol) asociat prin legături de hidrogen intermoleculare;

1600-1540 cm^{-1} - vibrația de întindere a legăturii C = C din vecinătatea grupării enolice;

1613-1471 cm^{-1} - vibrația de întindere a legăturii N-C = S;

1280-1150 cm^{-1} - vibrația de întindere a legăturii C = S.

Pentru ultimele două valori $\nu_{C=S}$ este puternic afectată de legătura de hidrogen intramoleculară. Atribuirea acestor benzi confirmă existența tautomeriei ceto-enolice în moleculă; tautomeria tion-tiolică nu se confirmă, deoarece în spectru nu apare banda caracteristică ν_{S-H} în jurul valorii de 2500 cm^{-1}.

21.3.2 Determinarea purității produșilor

Analiza se execută trasînd spectrul compusului de analizat și comparîndu-l cu spectrul său în stare pură (din catalogul de spectre). Prezența impurităților determină apariția unor benzi suplimentare în spectru (față de etalon) și, de asemenea, schimbă spectrul benzilor caracteristice compusului

(poate doar să le deplaseze de la $\bar{\nu}$ caracteristic).

Se purifică de mai multe ori produsul, de fiecare dată trasîndu-se spectrul IR pînă cînd apare doar spectrul substanței pure, identic cu cel din catalog. Datorită cantităților mici de substanță luată în analiza spectrală IR, metoda poate fi utilizată la determinarea purității unor medicamente, vitamine etc.

In industrie este un procedeu frecvent pentru controlul producției: impuritățile pot fi produși secundari de reacție sau chiar reactanți neconsumați. Tot cu ajutorul spectrelor IR se poate stabili cu o bună aproximație randamentul optimal și cel maximal pentru un proces tehnologic.

22. SPECTROMETRIA DE REZONANTA MAGNETICA NUCLEARA (^{1}H - RMN şi ^{13}C - RMN)

22.1. Generalităţi

Metoda rezonanţei magnetice nucleare (ca şi rezonanţa electronică de spin - RES), prin informaţiile pe care le oferă, a devenit cea mai completă pentru investigarea structurii, conformaţiei şi configuraţiei combinaţiilor organice. Ea înregistrează toate semnalele protonilor din moleculă (metoda s-a extins şi asupra altor nuclizi ca ^{19}F, ^{17}O, ^{13}C, ^{31}P etc.), semnale uşor de interpretat, în raport cu cele deosebit de bogate din spectrele IR, sau cele foarte sărace din domeniul UV-VIZ.

Magnetismul nuclear. Rezonanţa magnetică nucleară

Nucleele, ca şi electronii, pot avea momente magnetice de spin (μ_N), rezultante ale compensării momentelor microparticulelor care le alcătuiesc. Protonul execută o mişcare de rotaţie în jurul axei sale, iar acestei mişcări îi este asociat un moment magnetic de spin. Pentru caracterizarea momentului magnetic nuclear a fost introdusă noţiunea de număr cuantic de spin nuclear (I_N), caracteristică esenţială pentru metoda RMN, deoarece dacă I_N=0 şi μ_N=0 nucleul nu va interacţiona cu un cîmp magnetic. Numărul cuantic I_N poate avea valori diferite pentru nuclee diferite. Explicaţia o dau următoarele reguli:

a) cînd numărul atomic Z şi numărul de masă A al unui nuclid sînt pare, atunci I_N = 0 (μ_N = 0); din această

categorie fac parte 165 nuclizi stabili;

b) cînd A este par şi Z impar atunci $I_N = 1,2,3 ...$ (există numai 6 nuclizi stabili din această categorie);

c) cînd A este impar, indiferent de valoarea lui Z, numărul cuantic I_N va fi un multiplu de 1/2, adică 3/2, 5/2 etc. Din această categorie fac parte 110 nuclizi stabili.

De aici se poate vedea că nucleele izotopilor aceluiaşi element au comportări magnetice diferite. De exemplu ^1H are $I_N = 1/2$ iar ^2H are $I_N = 1$.

Momentul magnetic nuclear are ca unitate <u>magnetonul nuclear</u> (analog cu magnetonul Bohr-Procopiu pentru electron) şi este dat de relaţia:

$$\mu_n = \frac{h \cdot e}{4 \cdot \pi \cdot m_p \cdot c} \quad \text{unde:} \qquad 22.1$$

h = constanta lui Planck;

e = sarcina elementară;

m_p = sarcina protonului;

c = viteza luminii;

μ_n = magneton nuclear.

In calculul valorii lui μ_N trebuie introdusă o corecţie sub forma factorului giromagnetic nuclear (γ), datorită neconcordanţei între valoarea teoretică şi cea reală a lui μ_N. Factorul γ reprezintă raportul între valoarea reală şi cea teoretică şi momentul magnetic nuclear se va calcula după relaţia:

$$\mu_N = \gamma \cdot \sqrt{I(I+1)} \cdot \mu_n \qquad 22.2$$

unde μ_n reprezintă unităţi de magneton.

Dacă asupra unui nucleu acţionează un cîmp magnetic exterior, care tinde să răsucească dipolul magnetic, orientîndu-l pe direcţia cîmpului, atunci nucleul, corp în rotaţie, se va comporta ca un giroscop, adică axa lui va executa o mişcare de precesie (Larmor) de frecvenţă proporţională cu intensitatea H a cîmpului. Vectorul momentului magnetic nuclear se orientează în raport cu direcţia cîmpului, orientarea fiind cuantificată, adică proiecţia lui μ_N pe direcţia cîmpului capătă anumite valori. Momentul magnetic al nucleului poate lua $(2 I_N + 1)$ valori, dar deoarece nucleele întîlnite mai des în chimia organică ^{19}F, ^{17}O, ^{13}C, ^{31}P au $I_N = 1/2$, înseamnă că vor exista doar două orientări posibile (fig.22.1).

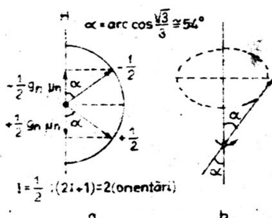


Fig.22.1

- una aproape în direcţia cîmpului H - <u>orientare paralelă</u> (fig.22.1.a)
- una aproape opusă direcţiei cîmpului - <u>orientare antiparalelă</u> (fig.22.1.b)

Intre aceste două orientări apare o diferenţă de energie ΔE :

$$\Delta E = \gamma . H . \mu_n = h . \nu \qquad (22.3)$$

care poate fi influenţată din exterior prin modificarea intensităţii cîmpului H.

Trecerea nucleului de pe nivelul energetic inferior (orientarea paralelă) pe cel superior (orientarea antiparalelă) se face absorbind o cuantă de radiaţie electromagnetică egală cu ΔE. Din relaţia 22.3 se poate scoate valoarea

lui ν (frecvenţa de rezonanţă):

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\gamma \cdot H \cdot \mu_n}{h} \qquad (22.4)$$

Acest fenomen de tranziţie stă la baza spectroscopiei RMN, fiind însoţit şi de inversarea spinului nuclear în raport cu cîmpul magnetic exterior H. Cu ajutorul relaţiei fundamentale în RMN (4), care exprimă egalitatea diferenţei de energie între stările nucleului (ΔE) cu cantitatea de energie radiantă absorbită ($h\nu$), se poate calcula mărimea lui ν pentru diferiţi nuclizi.

Absorbţia energiei radiante este asigurată prin tehnica de lucru: se menţine frecvenţa sursei constantă şi se variază intensitatea cîmpului wxterior H pînă cînd este "acordată" (ca în frecvenţele radio) diferenţa între nivelele energetice, cu cuanta de energie radiantă utilizată, fapt care asigură condiţia de rezonanţă.In acest moment are loc absorbţia tradusă prin apariţia unui semnal cu maximul la acea valoare a cîmpului care corespunde condiţiei de rezonanţă între emiţătorul şi receptorul de energie (fig.22.2)

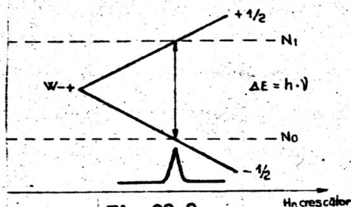


Fig.22.2

unde: N_1, N_0 = populaţia nivelelor;
$W \pm$ = probabilitatea tranziţiilor;
$\pm 1/2$ = momente de spin nuclear.

Egalizarea populaţiei se realizează prin absorbţia de energie; revenirea la echilibrul iniţial se realizează prin fenomene de relaxare neradiative. Cînd relaxarea se produce lent, semnalul RMN (absorbţia de energie) dispare.

In spectroscopia RMN o importanţă deosebită o au tehnicile de lucru:

- <u>tehnica H-RMN</u> (tehnica protonică) utilizează solvenţi care nu conţin protoni;

- <u>tehnica ^{13}C-RMN</u> - utilizează solvenţi anorganici ca apa, D_2O, H_2SO_4 sau solvenţi organici deuteraţi.

22.2 . <u>Spectrul RMN. Deplasarea chimică</u>

Ca şi în celelalte domenii ale spectroscopiei, reprezentarea grafică a semnalelor aparatului, poartă denumirea de spectru şi reprezintă curba absorbţiei energiei radiante de către nucleele probei în funcţie de cîmpul aplicat sau de frecvenţă.

Fiecare proton, în funcţie de modul în care este legat în moleculă şi de numărul şi natura atomilor înconjurători, atinge condiţia de rezonanţă la altă valoare a cîmpului exterior, deci dă un semnal distinct de al celorlalţi protoni (din această cauză şi γ se consideră caracteristic pentru fiecare nucleu). Fenomenul se explică prin faptul că protonii nu sînt expuşi direct acţiunii cîmpului exterior H, ci sînt înconjuraţi ca într-o reţea de orbitele electronilor de valenţă sau din straturile interioare. Toate aceste circuite electrice închise creează, sub acţiunea cîmpului exterior, la nivelul fiecărui proton, cîte un mic cîmp magnetic local, <u>diferit de la un proton la altul</u> şi care, de obicei, se scade din cel exterior. Aceasta reprezintă diamagnetismul la scară moleculară. Valoarea cîmpului efectiv (real), care acţionează asupra unui proton, este dată de relaţia:

$$H_{ef} = H(1-\sigma) \qquad (22.5)$$

Hef = cîmpul efectiv (real);

σ = constanta de ecranare.

Dacă se introduce proba în cîmp magnetic exterior, condiţia de rezonanţă nu va fi atinsă decît cînd H_{ef} şi nu H va atinge valoarea cerută pentru frecvenţa de lucru. Cu cît σ va fi mai mare (protonul mai ecranat), cu atît trebuie crescut H pentru ca H_{ef} să ajungă la valoarea cerută, deci cu atît semnalul protonilor va apare mai tîrziu, la valori mai ridicate ale cîmpului (frecvenţă mai mică). Invers, protonii dezecranaţi (sau mai slab ecranaţi) vor da semnale la valori mai scăzute ale cîmpului (respectiv frecvenţă mai mare).

Diferenţa între valorile cîmpurilor magnetice de rezonanţă sau a frecvenţelor de rezonanţă poartă denumirea de deplasare chimică (δ). In reprezentarea grafică, drept punct de referinţă (de zero) se ia semnalul tetrametilsilanului - $(CH_3)_4Si$ (TMS). In afară de unităţi δ (în ppm), mai rar, deplasarea chimică se mai exprimă şi prin τ :

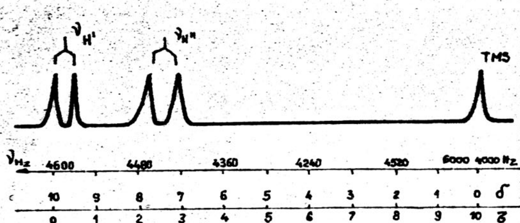
$$\delta = \frac{H_{etalon} - H_{nucleu}}{H_{etalon}} \cdot 10^6 = \frac{\nu_{etalon} - \nu_{nucleu}}{\nu_{etalon}} \cdot 10^6$$

(10^6 - pentru a exprima δ în ppm)

$$\tau\,(ppm) = 10 - \delta$$

Atît δ cît şi τ sînt mărimi adimensionale. Reprezentarea grafică este dată în fig.22.3

Fig.22.3



Pentru spectrele H - RMN valorile δ depăşesc foarte rar valorile de 10 ppm, iar pentru cele ^{13}C-RMN ajung pînă la 2oo ppm (precizia o,o2 ppm). De aici rezultă că precizia, selectivitatea şi informarea sînt mai mari prin ^{13}C-RMN.

In cazul în care spectrul RMN nu este foarte clar, puterea de rezoluţie poate fi crescută prin deplasarea cu solvenţi, utilizarea reactivilor de deplasare chimică etc.

22.2.1 Intensitatea semnalelor în spectrul H-RMN

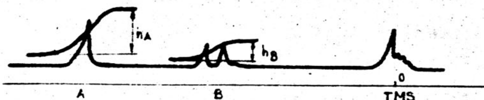
Intensitatea semnalului în spectroscopia H-RMN este caracterizată de suprafaţa mărginită de curba trasată; aparatul RMN poate trasa concomitent cu curba şi integrala suprafeţei acesteia. Caracteristic şi aparte pentru metodă este că intensitatea semnalului unui proton este aceeaşi, indiferent care ar fi natura lui. Calculul numărului de nuclee care au generat semnalul este dat de relaţia:

$$\frac{h_A}{h_B} = \frac{\text{numărul de nuclee A}}{\text{numărul de nuclee B}}$$

unde:

h_A = înălţimea curbei integrale a semnalului protonului A ;

h_B = înălţimea curbei integrale a semnalului protonului B.



Interacţiuni ale nucleelor. Cuplaj spin-spin

Nucleele pot suferi două tipuri de interacţiuni:

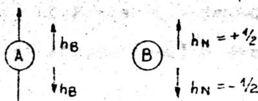
- interacţiuni electrice (electron - nucleu) de tip quadripolar numai pentru nucleele cu $I \geqslant 1$, deoarece sarcina nucleului este elipsoidală şi are moment de quadripol (care lipseşte la cele cu I = 1/2, 3/2 etc.) sarcina sferică;

- interacţiuni nucleu - nucleu (dipolare) sau spin - spin.

<u>Cuplajul spin - spin</u>. In spectrele multor substanţe, cu structură chimică complicată, semnalele apar scindate în componente de structură fină, ceea ce denotă acţiunea unor factori perturbatori, capabili să producă divizarea nivelelor energetice (Zeeman nucleare) de tranziţie. Interacţiunile care produc fenomenul de scindare au loc între protoni prin <u>intermediul electronilor de legătură</u>.

Se consideră o legătură covalentă A-B. Spinul nuclear al lui A interacţionează cu electronul care, momentan, este localizat la A şi îl obligă să se orienteze cu spinul antiparalel. Acest electron însă este cuplat, la rîndul său, cu electronul pereche în legătura A-B. Prin intermediul acestuia spinul nuclear al lui B va fi şi el orientat antiparalel, deci: ↑A↓↑B↓ . Este vorba deci de o influenţare a stării magnetice a unui nucleu prin acţiunea din aproape în aproape de la alt nucleu. Orientarea unui spin nuclear este dependentă de poziţia celorlalte nuclee, care vor influenţa prin momentul lor magnetic de spin nuclear cîmpul local la nivelul nucleelor în rezonanţă.

Presupunem situaţia schematic:



B = nucleu cu cîmp magnetic diferit de zero;
$I_B = 1/2$; h_B = stări de cîmp.

Momentul magnetic nuclear va avea două orientări: $\mu_N = +1/2$ şi $\mu_N = -1/2$, primul paralel cu cîmpul iar cel de al doilea antiparalel. Frecvenţa semnalelor: $\nu_1 = \gamma(H + h_b) / 2\pi$ şi $\nu_2 = \gamma(H - h_b) / 2\pi$. Cînd nu sînt cîmpuri în vecinătate, A dă un semnal simplu: $\nu = \gamma H / 2\pi$; în cîmp acesta se scindează datorită apariţiei stărilor de cîmp care se adaugă sau se scad din cîmpul exterior, deci semnalul va arăta:



- va apare un dublet, un triplet etc. In mod analog, semnalul protonului B va fi "scindat" în două semnale egale (scindare spin-spin), separate prin aceeaşi frecvenţă (sau diferenţă de cîmp) ca şi semnalele protonului A. Diferenţa de frecvenţă în Hz (măsurată direct pe spectru) se numeşte <u>constantă de cuplaj</u> notată cu J. Ea este un efect al cîmpului intramolecular şi nu depinde de cîmpul exterior (deci de frecvenţa aparatului):

- cînd diferenţa de frecvenţă dintre semnalele protonilor are valori $\Delta\nu \geq 10J$, spectrele poartă denumirea de <u>spectre de ordinul întîi</u>;

- cînd $\Delta\nu < 10J$ se obţin <u>spectre de ordinul doi</u>, mult mai greu de interpretat.

Spectrele de ordinul întîi se interpretează ţinînd seama de următoarele reguli:

- protonii echivalenţi chimic şi magnetic nu se cuplează între ei; protonii echivalenţi chimic sînt nuclee care se pot schimba între ei printr-o operaţie de simetrie (rotaţie, reflexie). Ei au aceeaşi valoare δ (ppm); nucleele echi-

valente magnetic prezintă o interacţiune de cuplaj egală cu celelalte nuclee din sistem şi aceeaşi deplasare chimică;

- prin interacţiunea unui proton A (sau grup de protoni echivalenţi) cu x protoni cu constante de cuplaj diferite, în spectru vor apare două semnale distincte, egale ca intensitate şi la distanţe diferite;

- la interacţiunea protonului A (sau grup de protoni echivalenţi) cu x protoni cu aceleaşi constante de cuplaj, semnalele se vor suprapune (fiind la aceeaşi distanţă), deci vor apare mai puţine linii. Numărul liniilor spectrale este (n + 1) iar intensităţile semnalelor vor fi date, în ordine, de coeficienţii binomului lui Newton $(a + 1)^n$ unde, de exemplu, dacă $n = 3 - (a+1)^3 = 1a^3 + 3a^2 + 3a + 1$, deci raportul intensităţilor este 1 : 3 : 3 : 1.

In tabel se dau pentru cîteva valori ale lui n, raportul intensităţilor (coeficienţilor):

n = 1 ;	raportul intensităţilor	1 : 1
n = 2 ;	" "	1 : 3 : 1
n = 3 ;	" "	1 : 3 : 3 : 1
n = 4 ;	" "	1 : 4 : 6 : 4 : 1

Pentru exemplificare se ia din spectrul acetatului de etil (CH_3-COO-CH_2-CH_3) fig.22.4 fragmentul de moleculă

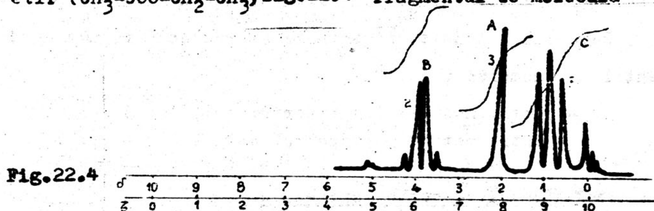


Fig.22.4

-CH_2-CH_3. Sub influenţa reciprocă a protonilor în fiecare dintre nuclee se induce un cîmp magnetic local (H_{loc}). Cînd

protonii acţionează prin intermediul electronilor de legătură, cei doi protoni ai metilenului îşi combină poziţia în trei feluri:

- ambii spini paraleli cu cîmpul H;
- ambii spini antiparaleli cu cîmpul H;
- un spin paralel şi altul antiparalel cu H.

Se observă că ultima stare este de două ori mai probabilă decît celelalte, deoarece se pot face două combinaţii cu această stare. Ca rezultat, pentru $-CH_2$ apare un singur semnal, un <u>triplet</u> deoarece în starea 1 (fig.22.4.c) protonii metilenului vecin provoacă o creştere a cîmpului local, deci rezonanţa se atinge mai repede; în starea 2 rezultanta spinilor nucleari micşorează intensitatea cîmpului local, deci condiţia de rezonanţă este atinsă la un cîmp mai mare; în starea 3 contribuţia spinilor se anulează reciproc şi apare, la poziţii neperturbate un semnal de două ori mai intens decît cele anterioare (dispuse lateral lui). Cele două grupe metil (A şi C) se deosebesc prin amplasarea în moleculă: A, neavînd protoni în vecinătate, rămîne nescindat, pe cînd C este scindat de vecinătatea metilenului. Scindarea într-un cvadruplet a metilului de la δ = 4,1 ppm se explică analog cu scindarea metilenului, prin vecinătatea unei grupe protonice. Raportul intensităţii semnalelor respectă regula coeficienţilor binomului $(a+1)^n$:

- pentru metilen (C) raportul este 1 : 3 : 1;
- pentru metil (B) raportul este 1 : 3 : 3 : 1.

<u>Tipuri de cuplaj spin-spin</u>

In principal există trei tipuri de interacţiune (cuplaj) spin-spin:

- <u>interacţiuni geminale</u> (cuplaj) între protonii ate-

şaţi aceluiaşi atom de carbon - de exemplu în $= CH_2 -$. Ele depind de unghiul pe care-l fac legăturile C-H; constanta de cuplaj J_{gem};

- <u>interacţiuni vicinale</u> (cuplaj) se realizează între protonii de la atomii de carbon alăturaţi, ca în -CH-CH-. Acesta este principalul tip de interacţiune care produce scindările în spectrul RMN; pentru catenele saturate cu rotaţie liberă în jurul legăturilor C-C, $J_{vic} \cong$ 7-9 Hz; constanta J_{vic} depinde de mărimea unghiului diedru al legăturilor H-C-C-H; cînd unghiul creşte, cuplajul scade - în special pentru electronii π ; constanta de cuplaj J_{vic} însă creşte odată cu scăderea lungimii legăturilor C-C;

- <u>interacţiunile la distanţă</u> (cuplaj îndepărtat sau "long-range") sînt aproape totdeauna foarte slabe, deoarece se transmit din aproape în aproape şi efectul se atenuează după cîteva legături (asemenea cu "stingerea" efectului inductiv de-a lungul unui lanţ de atomi de carbon). Fac excepţie sistemele de legături duble, triple şi în W.

In general, interacţiunile spin-spin produc scindarea liniilor de rezonanţă în acelaşi mod, indiferent de tipul lor: geminale, vicinale etc.

Spectrele de ordinul I (parametrii principali δ , J), pentru a fi uşor de interpretat, trebuie să îndeplinească două condiţii:

- protonii unei grupe trebuie să interacţioneze identic cu protonii celeilalte grupări, de exemplu $-CH_2-CH_2$;

- diferenţa deplasării chimice δ (ppm) între cei doi protoni neechivalenţi trebuie să fie de cel puţin 6 ori mai mare decît constanta de cuplaj J.

22.3. Aparatura utilizată în H-RMN

Schema aparaturii este dată în **fig.22.5** unde:

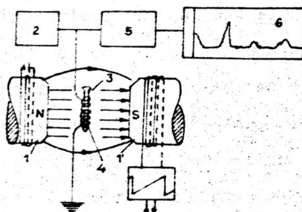


Fig.22.5

1,1' = polii electromagnetului;

2 = generatorul de radiofrecvenţă;

3 = proba;

4 = bobină de radiofrecvenţă

5 = detector, amplificator

6 = înregistratorul.

Aparatele H-RMN lucrează la frecvenţe de 60,80,90 sau 100 Hz; cîmpul de radiofrecvenţă produs de generator (2) cu frecvenţă constantă, o parte străbate proba (3) iar o parte ajunge la detector (5); curentul de intensitate crescătoare liniar produs de generatorul (2) determină creşterea intensităţii cîmpului H, pînă la valoarea de rezonanţă cînd se produce inversarea spinilor nucleari, cu surplus de energie transformat în semnalul înregistrat de (6). Proba mai poate fi iradiată continuu (continuous wave" CW/ pentru obţinerea spectrelor ^{13}C-RMN, iar pentru a elimina interferenţa semnalului cu zgomotul de fond al aparatului se utilizează iradierea în **pulsuri** şi prelucrarea datelor prin transformarea Fourier (FFT).

In spectroscopia ^{13}C-RMN se utilizează tehnica decuplării de spin heteronucleare datorită abundenţei naturale a izotopului ^{12}C($\approx$ 99%) faţă de ^{13}C(λ 1%), ceea ce face greu observabile semnalele ultimului.

22.4. Utilizări ale spectroscopiei ^{1}H-RMN și ^{13}C-RMN

Metoda poate fi considerată drept una din cele mai bune și complete căi de investigație a structurii substanțelor organice. Ea poate fi utilizată în determinări de structură, în stabilirea compoziției amestecurilor și în unele determinări limitate de structură a combinațiilor organice.

. Determinarea structurii compușilor organici

Stabilirea structurii unor compuși organici se poate realiza, după analiza elementară, utilizînd datele furnizate de spectrele lor. Cea mai riguroasă modalitate este de a culege informații din serialul de spectre efectuate pe acești compuși: IR; UV-VIZ; ^{1}H-RMN; ^{13}C-RMN, spectre de masă.

Rezolvarea matematică a problemei folosind datele celor cinci tipuri de spectre (sau numai a cîtorva dintre ele) presupune parcurgerea unor etape:

- pe baza datelor spectrale se stabilesc atomii sau grupele de atomi;

- se stabilesc legăturile între grupele puse în evidență pe cale spectrală;

- se confruntă grupele determinate de spectre cu datele analizei elementare (sau ale spectrometriei de masă);

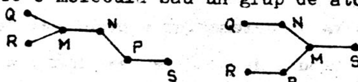
- se stabilesc grupele de atomi care lipsesc din informațiile spectrale (nuclee benzenice întregi sau substituite, grupe heteroaromatice, atomi de halogen etc.).

- se precizează tipurile de grupe de atomi: monovalente ($-CH_3$, $-NH_2$ -halogen etc.), divalente /$>CH_2$; $-C_6H_4-$ etc.), trivalente ($\rightarrow$ N, $\rightarrow$ CH), tetravalente ($-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$).

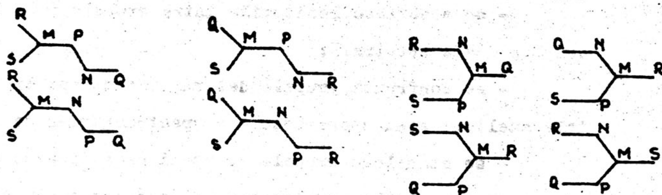
Teoria matematică a grafurilor precizează corespondența între aceste grupe enumerate anterior:

- monovalente - puncte de gradul I - de la care pleacă o linie;
- divalente - puncte de gradul II - de la care pleacă două linii;
- trivalente - puncte de gradul III - de la care pleacă trei linii;
- tetravalente - puncte de gradul IV - de la care pleacă patru linii.

Se construiesc apoi toate grafurile conexe (cu toate punctele legate) dar neetichetate. De exemplu se consideră punctele : M - gr.III, N și P - gr.II și Q,R,S - gr.I. In acest caz sînt numai două grafuri conexe (unui graf îi corespunde o moleculă sau un grup de atomi):



- se etichetează grafurile neizomorfe (neechivalente) cu grupa corespunzătoare de atomi. Din exemplul precedent rezultă 12 grafuri marcate și posibile,cum ar fi:



- în sfîrșit, se compară toate schemele anterioare de molecule cu toate informațiile deținute în legătură cu compusul studiat, se exclud structurile care, real, sînt imposibile și se decide care este structura posibilă.

22.5 . Interpretarea unui spectru RMN

In descifrarea unui spectru nu se pot da reguli dar există etape de parcurs şi anume: se stabileşte numărul şi natura semnalelor mai importante. De obicei se identifică semnalele grupărilor metil din regiunile cu δ = 8-lo ppm şi multipleţii din zona δ = 1-3 ppm datoraţi protonilor legaţi de nucleele aromatice. Substanţele simple dau semnale în zona centrală a spectrului.

De exemplu, dacă semnalul unui metil este scindat în două semnale egale, aceasta se poate datora prezenţei în vecinătate a unui proton metinic ($-CH_2-CH_3$); atunci cu siguranţă în regiunea mijlocie a spectrului va fi un quadruplet (1:3:3:1) cu integrala de trei ori mai mică decît cea a semnalului metilului. El corespunde unui singur proton cu semnal scindat de interacţiunea cu metilul. Pentru precizarea identificării făcute trebuie stabilit dacă distanţa dintre liniile dubletului este egală cu cea dintre liniile quadrupletului. Numai în acest caz se confirmă structurile şi scindările presupuse.

Mai dificil de interpretat sînt semnalele protonilor legaţi la heteroatomi, în special cei ai grupărilor -NH. In acest caz se utilizează tehnica schimbului izotopic.

Exemplu de stabilire a structurii unui compus organic, folosind datele culese prin spectroscopia în domeniile IR şi H-RMN. In acest scop s-a ales acetatul de etil ($CH_3-COOCH_2-CH_3$) care a mai fost discutat anterior (spectrul H-RMN şi spectrul IR - fig.22.6

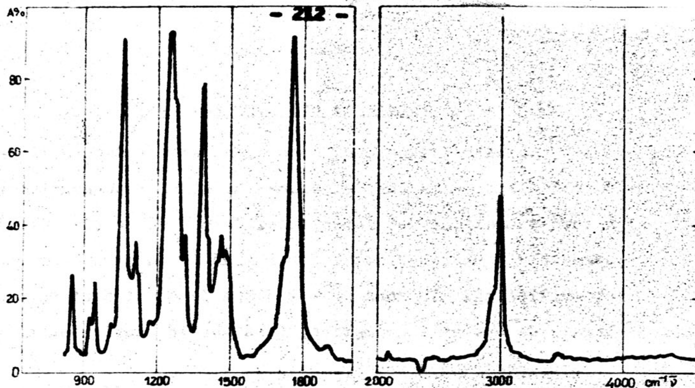


Fig.22.6

<u>Din spectrul IR</u>

- bandă foarte intensă la 1765 cm^{-1} - grupă carbonilică sau esterică;
- bandă intensă şi largă la 125o cm^{-1} - corespunzătoare ν C-O din esteri.

<u>Din spectrul H-RMN</u> (vezi fig.22.4)

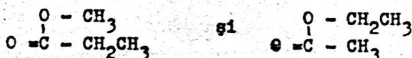
- egalitatea constantelor de cuplaj confirmă că tripletul (δ =1,1 - 1,2 ppm) şi quartetul (δ = 4,1 ppm) se datoresc grupei etil (CH_2 legat la $-CH_3$ de la $\delta \approx$ 4,1 ppm);
- metilul A apare ca singlet la δ = 2 ppm.

Din datele spectrale se confirmă existenţa unei grupe $-CH_3$ şi a grupei $-CH_2CH_3$ (suma maselor atomice = 44). Din spectrul IR se confirmă existenţa unei grupe CO (masa moleculară ar fi 72) sau CO_2 (masa moleculară 88). Din datele altor analize (elementară, spectrometrie de masă) se confirmă masa moleculară de 88. Deci fragmentele de moleculă sînt:

- CH_3 - punct de gr.I
- CH_2CH_3 - punct de gr.I
- COC - punct de gr.II.

Se construiesc toate grafurile marcate şi se obţin doar două

posibilități:



Din spectrul H-RMN se observă că grupa $-CH_2$ apare la $\delta \approx 1,2$ ppm iar grupa $-CH_3$ necuplată (singlet) la $\delta \approx 2$ ppm, deci compusul are o legătură $O-CH_2$ și una $CH_3 - C = O$, posibile doar în acetatul de etil.

Determinarea compoziției amestecurilor

Componentele unui amestec pot fi puse în evidență atunci cînd semnalele lor nu se suprapun în spectrul ^1H-RMN. Deoarece integralele curbelor permit aprecierea cantitativă a proporției protonilor (în diferite forme chimice) din amestec, etalonarea prin introducerea unei cantități cunoscute de substanță inertă poate permite calculul cantitativ. Dacă se atribuie două semnale componenților unui amestec binar se calculează proporția relativă a celor două substanțe, măsurînd înălțimile integralelor h_1 și h_2 și introducîndu-le în relația:

$$X\ \% = \frac{h_1 \cdot m_1 \cdot N_1}{h_2 \cdot m_2 \cdot N_1 + h_1 \cdot m_1 \cdot N_2} \cdot 100$$

unde:

m_1, m_2 = masele moleculare ale componenților;

N_1, N_2 = numărul protonilor fiecărui component.

Aplicații în chimia anorganică

Pentru acest domeniu aplicațiile sînt puține: în controlul purității apei grele, la studiul combinațiilor anorganice care conțin ^{19}F și alți nuclizi posibil de supuși metodei RMN, la studiul cristalohidraților, ai unor complecși cu liganzi organici etc.

23. SPECTROMETRIA CU RAZE X

23.1. Generalităţi

Natura razelor X. Razele X descoperite de Röntgen în 1895, sînt radiaţii electromagnetice cu lungimile de undă cuprinse între 10^{-2}–10^{2} Å şi care au importante aplicaţii analitice, bazate pe emisia, absorbţia sau difracţia lor.

Radiaţiile X se obţin în urma interacţiei unui flux de electroni de energie înaltă cu un material metalic ce constituie anodul (anticatod sau metal "ţintă") într-un tub de sticlă vidat (10^{-6}–10^{-7} mm Hg), (fig.23.1).

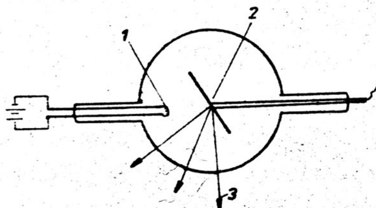


Figura 23.1.
Tub de raze X.
1- filamentul tubului
2- anticatodul
3- raze X

Electronii, emişi la catod de un filament de wolfram încălzit electric (30–40 A, 10–20 V), sînt acceleraţi prin aplicarea unei tensiuni înalte (40–100 KV) celor doi electrozi. Cea mai mare parte din energia electronilor acceleraţi se transformă în căldură care este preluată de sistemul de răcire a tubului.

In urma interacţiei fascicolului de electroni cu anticatodul se emit două tipuri de radiaţii:

a) radiaţii "de frînare" produse de electroni slab acceleraţi de o tensiune minimă V. Pierderea energiei acestor electroni făcîndu-se treptat, are loc o emisie continuă de radiaţii, forma spectrului fiind în general aceeaşi, indiferent de natura mate-

rialului anodic;

b) radiații caracteristice ale materialului anodic, produse de electronii accelerați la un potențial critic ($V_{crit} > V$) și care dau spectre de linii.

Dacă energia unui electron din flux ($E = eV$) este suficient de mare, el pătrunde profund într-un atom al metalului țintă anodic, determinînd tranziția unui electron de pe straturile interioare (K,L,M) pe un nivel energetic superior. Astfel excitat, atomul își restabilește aproape imediat ocuparea straturilor interne prin tranziția unui electron de pe unul din straturile exterioare proprii. Diferența de energie ΔE dintre straturile implicate în tranziție se emite sub formă de cuante de radiații X caracteristice, de frecvență $\nu = \Delta E/h$ și $\lambda = ch/\Delta E$.

Radiațiile care apar în urma tranzițiilor de pe straturile energetice superioare pe stratul K formează seria K ($K_\alpha, K_\beta, K_\gamma$); în mod asemănător se formează și celelalte serii.

Deoarece numărul tranzițiilor electronice posibile implicînd straturile interioare este mic, spectrele de raze X ale diferitor elemente sînt relativ simple, au liniile așezate asemănător, cu deosebirea că se deplasează spre frecvențe mai mari odată cu creșterea numărului de ordine al elementului. Deplasarea unei linii are loc conform legii lui Moseley:

$$\lambda = \frac{c}{(z-\sigma)^2},$$

unde: λ -lungimea de undă a radiației X caracteristice ($\lambda = c/\nu$); c-viteza luminii; σ -constantă de ecranare ce depinde de orbita electronică de pe care are loc emisia; z- numărul atomic.

Fluorescența de radiații X. Dacă se trimite un fascicol de radiații X de energie mare asupra unei probe se obține o emisie de radiații X caracteristice fiecărei specii atomice, care formează spectrul secundar de radiații X sau spectrul de fluorescență. Spre deosebire de spectrul primar de raze X (obținut prin bombardarea cu electroni), care este însoțit întotdeauna de spectrul continuu, spectrul de fluorescență (excitarea este produsă de un fascicol de radiații X) constă numai din linii caracteristice.

Spectrele K apar datorită transferului de electroni spre vacanțele K, sînt simple și în general constau din două dublete. Tranzițiile electronice și spectrul de emisie al cuprului pentru seria K sînt prezentate în fig.23.2.

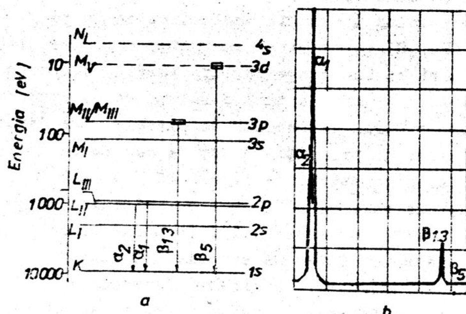


Figura 23.2. Tranzițiile și spectrul cuprului, seria K.

Pentru seriile L,M spectrele sînt mai complexe datorită numărului mai mare de subnivele implicate în tranziție.

Absorbția radiațiilor X. La trecerea printr-un strat absorbant, intensitatea unui fascicul monocromatic de radiații X scade, fracțiunea transmisă prin probă fiind dată de ecuația:

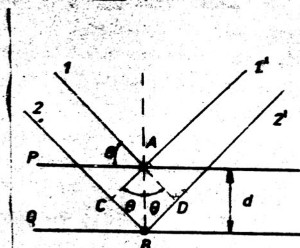
$$\frac{I}{I_o} = e^{-\frac{\mu x}{\rho}}$$

unde: I_o- intensitatea razelor X incidente; I-intensitatea radiațiilor X după trecerea prin probă (măsurată la aceeași λ ca I_o); μ/ρ -coeficient masic de absorbție a radiațiilor X de lungime de undă λ, în proba cu densitate ρ (valori date în tabele); x-grosimea stratului absorbant.

Spre deosebire de alte domenii spectrale, absorbția razelor X este un fenomen atomic, fiind independent de starea chimică a atomului absorbant (stare elementară sau într-o combinație anorganică sau organică).

<u>Difracția razelor X.</u> Razele X pot suferi fenomenul de difracție, la fel ca și radiațiile luminoase. Ca rețele de difracție se utilizează cristalele deoarece acestea au constantele reticulare de același ordin de mărime cu lungimea de undă a razelor.

W.L.Bragg a explicat difracția razelor X într-un cristal ca "reflexia" unui fascicul de radiații pe un set de plane atomice paralele de indici h,k,l, separate prin distanța interplanară d_{hkl}, fig.23.3.



<u>Figura 23.3.</u> Difracția razelor X pe plane cristaline.

Pe aceste plane atomice cade, sub unghiul de incidență θ, un fascicul paralel și monocromatic de radiații X. Radiațiile X sînt împrăștiate de atomii rețelei cristaline în toate direcțiile. Radiațiile reflectate de diferite planuri (P,Q) interferă, intensificîndu-se sau anihilîndu-se reciproc, în funcție de diferența de drum optic.

O interferență pozitivă, deci un maxim de intensitate al radiației difractate, se produce atunci cînd diferența de drum parcurs este egală cu lungimea de undă a radiațiilor X, sau un multiplu al acesteia:

$$CB + BD = n.\lambda$$

$$CB = BD = AB.\sin\theta = d.\sin\theta$$

$$2d.\sin\theta = n.\lambda$$

Această relație cunoscută sub numele de relația Bragg exprimă condiția pentru un maxim de difracție, stabilind că,

dacă λ este constant, imaginea liniei de difracţie (dată prin unghiul de reflexie Θ) depinde numai de distanţa interplanară d, proprie planului de reflexie din celula elementară a cristalului respectiv.

Numărul n se numeşte ordin de difracţie şi poate lua orice valoare întreagă pentru care $\sin \Theta \leq 1$.

23.2. Aparatura utilizată în analiza cu raze X

Aparatura utilizată în spectrometria de radiaţii X cuprinde trei părţi principale: sursa de excitare, dispozitivul analizor de radiaţii X şi sistemul electronic de măsurare.

Sursa de excitare este constituită dintr-un tub Röntgen alimentat de un generator de înaltă tensiune (40-100 KV)(fig.23.1) Anozii tubului pot fi construiţi din Cu, Rh, Cr, Mo, W.

Potenţialul de excitare (V_{crit}) al unui tub variază cu natura materialului ţintă anodic (creşte cu numărul atomic al elementului respectiv), de exemplu pentru Mo (z=42), V=20 KV, Cu (z=29), V=8,86 KV, Co (Z=27),V=7,91 KV, Cr (z=24), V=5,98 KV. Practic, potenţialul optim de lucru trebuie să depăşească de aproximativ 3-4 ori potenţialul de excitare pentru orice material anticatod şi orice serii de linii.

Lungimile de undă ale radiaţiilor K_β şi K_α sînt caracteristice materialului utilizat drept anticatod (Tab.23.1)

Tabelul 23.1. Lungimi de undă caracteristice metalelor folosite ca anticatod.

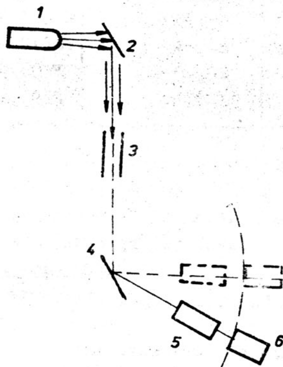
λ, Å	Metal anticatod				
	Mo	Cu	Co	Fe	Cr
K_β	0,63225	1,39217	1,62073	1,75653	2,08479
$K_\alpha = \frac{2K_{\alpha_1} + K_{\alpha_2}}{3}$	0,7107	1,5418	1,7902	1,9373	2,2909

Dispozitivul analizor de radiaţii X. In spectrometria de radiaţii X se utilizează două metode de analiză:

- metoda dispersiei radiaţiilor X după lungimea de undă,
- metoda dispersiei radiaţiilor X după energie.

<u>Metoda dispersiei după lungimea de undă</u> se bazează pe reflexia selectivă a radiaţiilor X pe cristale analizoare conform relaţiei lui Bragg ($n\lambda = 2d.\sin\theta$).

Principiul de funcţionare al unui astfel de aparat, utilizat pentru analiza prin emisie (secundară) şi absorbţie a razelor X este prezentat în fig.23.4.



<u>Figura 23.4</u>. Principiul de detectare a radiaţiilor X.
1.tub de raze X; 2-proba (emisie secundară) 3-colimator; 4-cristal analizor; 5-celulă de absorbţie; 6-detector.

Cristalul analizor are rolul de a separa radiaţiile caracteristice primite de la proba excitată. El este aşezat în centrul unui cerc gradat (goniometru) pe marginea căruia se mişcă cu viteză constantă un dispozitiv ce poartă detectorul.

Cristalul analizor se alege în aşa fel încît fluorescenţa proprie să nu se suprapună peste cea a atomilor probei. Alegerea celui mai bun cristal analizor depinde de eficienţa de reflexie a acestuia (maximă pentru LiF, NaCl) şi de rezoluţia lui faţă de lungimile de undă analizate (rezoluţie mare au topazul, cuarţul, tab.23.2.).

In aparatele moderne se foloseşte cristalul analizor curbat care concentrează întreaga cantitate de energie radiantă primită de la probă într-un punct care se află pe cercul goniometrului, respectiv la detector.

Ca detectori de radiaţii X se pot folosi placa fotografică sau detectori care convertesc radiaţiile X în impulsuri electrice.

Tabelul 23.2. Cristale analizoare şi domeniul de utilizare

Nr crt.	Denumirea comercială	Denumirea chimică	Distanţa interplanară (Å)	Domeniul de utilizare
1.	Topaz	Fluosilicat de Al	2,7120	V(23)-U(92)
2.	LiF	Fluorură de litiu	4,0267	K(19)-U(92)
3.	NaCl	Clorură de sodiu	5,6410	Cl(17)-U(92)
4.	PET	Pentaeritritol	8,750	Al(13)-Sc(21)
5.	ADP	Fosfat secundar de NH_4^+	10,64	Mg(12)-Ba(56)
6.	LMYR	Miristat de Pb	80,50	F(9) -Na(11)
7.	LS	Stearat de Pb	100,70	F(9) -Na(11)

Metoda de analiză prin dispersia razelor X după lungimea de undă are limita de detecţie de 10^{-1}-10^{-2}% pentru elementele uşoare din perioada a 2-a şi de ordinul 10^{-3}% pentru cele din perioada a 3-a. Metoda prevede o rezoluţie spectrală bună şi un raport semnal/zgomot eficient.

Metoda dispersiei radiaţiilor X după energie este mult utilizată în prezent şi se bazează pe folosirea unor detectori pentru care intensitatea semnalului de ieşire este proporţională cu energia cuantei incidente. Dacă se măsoară intensitatea semnalului de ieşire din detector, cu ajutorul unui analizor care măsoară înălţimea pulsurilor, se poate determina cantitativ energia cuantei de radiaţii X: $E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$, în care h este constanta lui Plank, c-viteza luminii.

In fig.23.5. se prezintă schema bloc a unei instalaţii de analiză prin metoda dispersiei radiaţiilor X după energie.

Detectorii sînt dispozitive care convertesc radiaţiile X în impulsuri electrice şi pot fi de mai multe feluri: detectori cu gaz, detectori cu scintilaţie, detectori semiconductori.

In detectorii cu gaz, sub acţiunea razelor X, gazul de umplutură a contorului suferă o ionizare parţială care se poate amplifica prin aplicarea unui cîmp electric între anod şi peretele catodic al contorului. Cantitatea ionilor formaţi este o măsură a energiei radiaţiilor X. După mărimea amplificării, care creşte cu intensitatea cîmpului electric existent, detectorii cu

gaz se împart în:
- detectori Geiger-Müler (G-M) cu un grad mare de amplificare,
- detectori proporţionali, cu amplificare moderată.

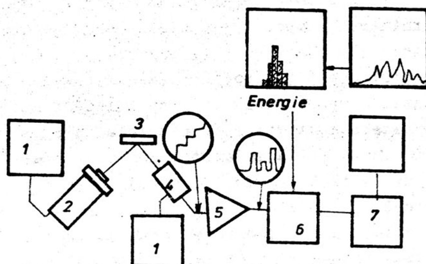


Figura 23.5. Schema bloc a unei instalaţii de analiză prin metoda dispersiei radiaţiilor X după energie.
1-alimentare înaltă tensiune; 2-tub de raze X; 3-probă; 4-detector Si(Li); 5-amplificator; 6-analizor cu calculator 7-sistem de ieşire.

Comparativ cu metoda dispersiei după lungimea de undă, prin metoda dispersiei după energie se pot obţine valori mai mari ale intensităţii radiaţiilor X, de aceea metoda se recomandă atunci cînd radiaţiile X generate au intensitate scăzută, pentru analiza probelor în film subţire, pentru măsurători la lungimi de undă mici.

Dintre dezavantajele metodei reţinem: rezoluţie scăzută a spectrelor, limita de detecţie redusă, raport semnal/zgomot de fond mic.

Sistemul electronic de măsurare cuprinde, în general, o sursă de tensiune stabilizată, care permite stabilirea unei interdependenţe între timp, impulsuri şi un circuit de măsură a raportului de integrare a semnalului digital de la detector.

Aceasta permite o înregistrare permanentă a lungimii de undă funcție de intensitate.

23.3. Determinări prin fluorescență cu raze X

Analiza prin fluorescența radiațiilor X este utilizată pentru determinarea compoziției chimice calitative și cantitative a probelor.

Principiul acestei metode constă în următoarele: un fascicol de radiații X de intensitate mare, dirijat asupra probei, produce o excitare a atomilor pe nivelele energetice interioare. Revenirea atomilor excitați la starea fundamentală se produce prin emisie de radiații X, de frecvență caracteristică fiecărei specii atomice.

Fenomenul se numește emisie secundară sau fluorescență de radiații X. Schema de principiu a unui spectrograf de fluorescență cu raze X este dată în fig.23.6.

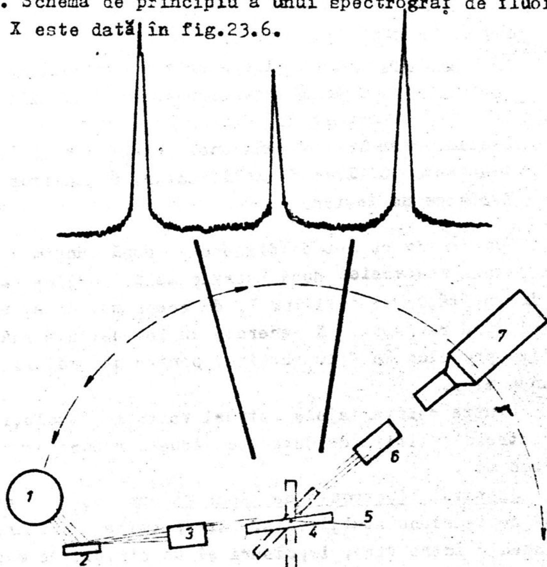


Figura 23.6. Principiul de funcționare a unui spectrograf de raze X.

1-tub de raze X; 2-probă; 3-colimator; 4-cristal analizor;
5-centrul de rotaţie al goniometrului; 6-colimator;
7-detector;

Analiza calitativă constă în identificarea elementelor după lungimile de undă ale radiaţiilor X caracteristice. Identificarea pe baza unei singure linii poate fi eronată, fiind necesară confirmarea prezenţei elementului de analizat şi prin a doua linie (de ex. K_{α} , K_{β}).

Se pot analiza probe metalice plate, şpan sau pulberi, pastilate sau în topitură, precum şi probe în soluţii.

Analiza cantitativă se bazează pe faptul că intensitatea radiaţiei X emisă de elementul excitat este funcţie de concentraţia acestuia în probă, de distribuţia spectrală a radiaţiei primare şi de absorbţia radiaţiei primare şi caracteristice în probă. Metoda poate fi aplicată dacă sînt îndeplinite următoarele condiţii:

- sursa de raze X primare să fie constantă;
- geometria drumului razelor X să nu se modifice;
- secţiunea fasciculului de raze X primare să fie constantă;
- detectorul să redea corect proporţionalitatea cuantelor incidente cu impulsurile înregistrate;
- fondul de radiaţii să fie foarte mic.

Pentru a elimina, a compensa sau a diminua devierile de la proporţionalitatea dintre intensitatea radiaţiilor şi concentraţie se pot utiliza o serie de metode:

- analiza cantitativă prin calcul;
- compararea cu o probă standard şi trasarea curbei de etalonare;
- adăugarea unui standard intern;
- adăugarea unei cantităţi cunoscute din elementul de dozat;
- diluarea probei.

Analiza cantitativă prin calcul constă în deducerea unor ecuaţii matematice pentru determinarea tuturor coeficienţilor de corecţie a efectelor de matrice şi analiză a elementelor necunoscute.

Analiza prin metoda curbei de etalonare se utilizează

atunci cînd probele necunoscute şi standardele au aceeaşi compoziţie elementară şi sînt uniforme; ea constă în prepararea unor standarde de concentraţie cunoscută, măsurarea intensităţii elementului de dozat şi trasarea graficului intensitate-concentraţie pentru acel element. In fig.23.7. sînt prezentate curbele de etalonare pentru diferite elemente în aliaje binare.

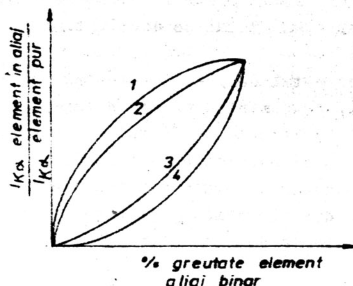


Figura 23.7. Curbe de etalonare.

1- Fe în aliaj Fe-Ni
2- Cr în aliaj Fe-Cr
3- Ni în aliaj Fe-Ni
4- Fe în aliaj Fe-Cr

In general curbele intensitate-concentraţie nu sînt drepte datorită efectelor de absorbţie sau întărire a radiaţiei. Pentru obţinerea unor curbe liniare se pot folosi domenii restrînse de concentraţie, de ex. 2,5 - 3 %, utilizînd 3-4 standarde. După trasarea curbelor de etalonare, se compară intensitatea elementului respectiv dintr-o probă necunoscută cu valorile din curba de etalonare şi se citeşte direct concentraţia.

Metoda standardului intern se bazează pe folosirea unui alt element, adăugat în probă în cantitate cunoscută, pentru care poate fi determinată exact intensitatea radiaţiei caracteristice; toate măsurătorile ulterioare asupra elementului de dozat se fac comparativ cu standardul intern:

$$I_{st.int.} / I_x = C_{st.int.} / C_x$$

Alegerea standardului intern este condiţionată de o serie de cerinţe: -să fie apropiat ca număr atomic de elementul de dozat; -să fie în formă stabilă, accesibil; -maximul său să se separe suficient de cel al elementului de dozat;

-să nu fie prezent în proba inițială sau în anodul tubului Röntgen.

Metoda adaosului unei cantități cunoscute de element de dozat este un caz particular al metodei standardului intern și se utilizează atunci cînd nu există un standard intern accesibil.

Dacă I_x este intensitatea elementului aflat în probă în concentrație x % și I_{x+c}, intensitatea elementului în concentrație (x+c) %, atunci este valabilă relația:

$$I_x / I_{x+c} = x / x+c$$

Pentru obținerea unor rezultate corecte trebuie ca $c \leq 5$ % din cantitatea elementului de dozat din probă.

Metoda diluției cu apă sau alți solvenți conduce la micșorarea efectelor de absorbție ale matrieei, dar micșorează intensitatea liniei analitice și nu se utilizează dacă linia caracteristică este slabă.

Spectrometria de fluorescență a razelor X este utilizată cu bune rezultate în industria metalurgică, construcții de mașini, la analiza metalelor și aliajelor: dozarea Cu, Cd, Hf, Mo, Nb, Sn, Ta, Th, U, Zn din aliaje pe bază de fier, cupru, aluminiu (sensibilitatea crește considerabil dacă se separă constituientul major).

Numeroase aplicații se referă la determinarea directă a Cs, Ge, Nb, Rb, Ta, Th, U, etc. din roci, minereuri, minerale, soluri.

Mediile organice ca petrol, uleiuri lubrefiante, esențe formează obiectul unor studii asupra elementelor: Be, Br,Ca, Fe, Ni, Pb, S, V, Zn. Dozarea poate fi uneori efectuată direct pe proba lichidă, fără un tratament prealabil. Mineralizarea probei prin calcinare permite dozarea urmelor de ordinul 1 ppm.

In probe biologice, țesuturi vegetale și animale, produse alimentare, reduse la starea de cenușă, s-au dozat: Cu, Fe, Mn, Mo, Sr, Zn.

Comparativ cu tehnicile clasice de analiză, metoda spectrometriei de fluorescență cu raze X prezintă următoarele avantaje:

- este nedistructivă, analiza putînd fi repetată pe aceleaşi probe;
- necesită timp scurt de analiză;
- se pretează uşor la automatizare, cu posibilitatea măririi preciziei şi sensibilităţii analizei;
- se elimină separarea componenţilor probei, necesară în metodele clasice de analiză.

Ca dezavantaje ale metodei se menţionează:
- nu se pot determina elemente cu $z < 8$;
- este necesară o aparatură complicată şi scumpă.

23.3.1. Determinarea iodului din soluţiile de prelucrare fotografică prin analiză de fluorescenţă X.

In general soluţiile de developare fotografică conţin cantităţi foarte mici de iodură de potasiu, variaţia concentraţiei acesteia avînd o mare influenţă asupra vitezei şi capacităţii de voalare a filmelor.

Pentru determinarea rapidă a iodurii din soluţiile de developare se poate utiliza spectrometria de fluorescenţă X, dacă iodura este concentrată înainte de analiză prin precipitare cu un mic exces de azotat de argint. Precipitatul amestecului de halogenuri este analizat faţă de un standard cunoscut. Pot fi determinate concentraţii mai mici de 1 mg/l cu o deviaţie standard de aprox. 4 %.

Aparatura folosită: -spectrograf de raze X; -tub cu anticatod de wolfram (56 KV, 40 mA); -cristal analizor: fluorură de litiu; -detector de radiaţii: contor proporţional cu scintilaţie.

Modul de lucru. O probă de 250 ml soluţie fotografică se acidulează cu 50 ml H_2SO_4 18 N, se adaugă 1-2 picături spumant (pentru îndepărtarea developantului) şi se agită rapid cu un agitator magnetic. Se adaugă încet 50 ml soluţie de $AgNO_3$ 0,001 N amestecul este agitat 5 minute şi filtrat pe creuzet filtrant. Precipitatul, spălat cu acetonă, după uscare, este plasat în suportul pentru probe al spectrografului. Se determină viteza netă

de înregistrare a impulsurilor, ca diferenţa dintre viteza de înregistrare (număr de impulsuri pe secundă) pentru radiaţia K_α a iodurii ($2\theta = 12{,}40^o$) şi pentru fond ($2\theta = 12{,}90^o$) (fig.23.8.).

Viteza de înregistrare a impulsurilor este convertită în mg/l cu ajutorul unei curbe de etalonare corespunzătoare.

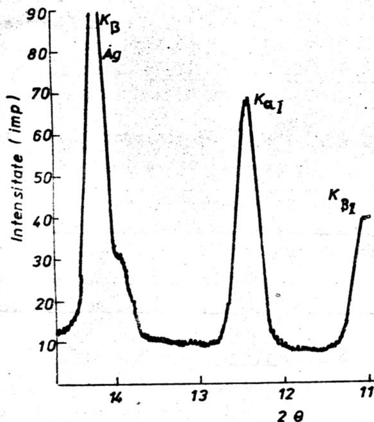


Figura 23.8. Reprezentare parţială a spectrului de fluorescenţă X pentru precipitatul AgI-AgBr.

Numărul de impulsuri pe secundă pentru probe cu un conţinut de 1-20 mg/l este cuprins între 180-230 pentru fond şi 250-2000 pentru linia K_α a iodurii, numărul total de impulsuri fiind de 6400-12.800 pentru fond şi 12.800-51.200 pentru $K_{\alpha 1}$.

Curba de etalonare se trasează în urma analizei unor probe cu conţinut cunoscut de KI (tab.23.4, şi fig.23.9)

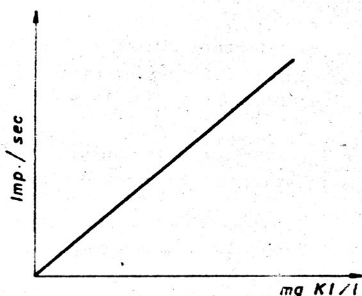


Figura 23.9. Curbă de etalonare la determinarea iodurii prin fluorescenţa razelor X.

Tabelul 23.3. Curbă de etalonare la determinarea iodurii prin fluorescenţa razelor X

KI, mg/l	5,0	10,0	15,0	20,0
Impulsuri nete pe secundă	640 638	1266 1211	1899 1892	2554 2523

23.3.2. Determinarea fierului, cromului şi nichelului din oţeluri prin analiză de fluorescenţă X în probe de soluţie.

Metodele de analiză a oţelurilor inoxidabile bazate pe măsurarea fluorescenţei razelor X utilizează probe solide cu aria suprafeţei determinată şi bine finisată. Aceste metode prezintă dezavantajul efectului de interferenţă a elementelor; eroarea de determinare poate fi compensată fie prin calcule matematice fie prin utilizarea de curbe de etalonare separate, pentru fiecare tip de aliaj utilizat, ceea ce necesită un număr mare de etaloane. De asemnea metodele probei solide nu pot fi adaptate la strujituri , aşchii sau pulberi.

Analiza în soluţie elimină aceste inconveniente, simplificînd determinările; în plus, mărimea probei pentru analiză poate fi fi redusă de cîteva sute de ori.

Aparatura utilizată

- spectrograf de raze X; -tub cu anticatod de wolfram (lucrează

la 50 KV și 40 mA); -cristal analizor de fluorură de litiu; - detectori de radiații: contor Geiger umplut cu argon și contor proporțional cu scintilație.

Modul de lucru. Proba de oțel inoxidabil (sau aliaj nichel-crom) cîntărind 0,5 g se dizolvă în 10 ml apă regală, se adaugă cîteva picături de acid fluorhidric, 8 ml acid percloric și soluția se evaporă pînă la vapori albi. După răcire, proba se aduce cantitativ la flacon cotat de 100 ml cu apă distilată și cca. 10 ml soluție se introduc în cuva pentru probe a spectrografului de raze X.

Se măsoară timpul necesar pentru a înregistra un număr de 25.600 impulsuri la contorul Geiger (sau 102.400 impulsuri la contorul proporțional) pentru liniile K_{α} ale fierului, cromului nichelului și fondului. Se calculează apoi raportul intensității unui element față de intensitatea fondului (raportul dintre numărul de impulsuri pe secundă pentru fiecare element plus fond și numărul de impulsuri pe secundă pentru fond). Cu ajutorul unor curbe de etalonare (pregătite dintr-o probă standard), se reprezintă valorile raportului intensităților funcție de concentrație (mg/ml), se determină conținutul procentual de fier, crom, nichel în oțelul analizat.

Limitele de detecție pentru cele două tipuri de contoare utilizate sînt date în tabelul 23.4.

	Contor	
	Geiger	Proporțional
Fe	0,1	0,05
Cr	0,1	0,03
Ni	0,1	0,05

Tab.23.4. Limite de detecție, mg/ml

analizei

In tabelul 23.5 sînt prezentate rezultatele unor probe de oțeluri.

Nr. probei	% Fe	% Cr	% Ni
1	84,5	14,1	0,16
2	70,8	18,2	9,3
3	93,1	5,5	0,08
4	15,3	16,9	64,3

Tab.23.5.

23.3.4. Determinarea nichelului din probe de petrol prin fluorescență de raze X (metoda stndardului intern)

Determinarea cantitativă a nichelului din diferite probe de petrol prezintă un interes teoretic şi practic considerabil (chiar urme de nichel pot otrăvi catalizatorii la prelucrarea petrolului).

Metoda standardului intern, prin spectrometria razelor X, prezintă avantajul că este o metodă directă de determinare (nu este necesară calcinarea probei la cenuşă), minimalizează efectele matricei şi variațiile tubului de emisie a razelor X, asigurînd o precizie ridicată şi accesibilitate pentru un mare număr de probe uleioase .

Aparatura

- Spectrograf de raze X, ajustat pentru intensitatea maximă a liniei K_{α} a nichelului; -cristal analizor de fluorură de litiu; -detector de radiații de fluorescență X; contor Geiger.

Modul de lucru. Probele standard se prepară utilizînd etaloane metalo-organice cu un conținut de 6% metal (nichel şi cobalt). In ulei lubrefiant (SAE 30) se adaugă etalon de nichel pentru a obține concentrația dorită şi o cantitate de 0,174 % etalon de cobalt. In probele de analizat se adaugă etalon de cobalt în acelaşi mod ca în probele standard. Probele se agită energic (mecanic) pentru a realiza o bună amestecare (cele foarte vîscoase trebuie încălzite la 100°C).

Se localizează liniile K_{α} pentru cobalt şi nichel. Se determină, pentru standarde şi probe, timpul necesar pentru a acumula 32.000 impulsuri la contorul Geiger, pentru liniile K_{α} ale cobaltului şi nichelului şi pentru fond, aceste valori fiind apoi convertite în impulsuri pe secundă.

Se scade intensitatea fondului din intensitățile liniilor K_{α} pentru nichel şi cobalt şi se calculează raportul $R = I_{Co}/I_{Ni}$ pentru fiecare standard sau probă analizată.

Pentru cazul ideal, cantitatea de nichel din probe se calculează cu relația: $Ni_{(ppm)} = K/R$, unde K este o constantă, cu condiția ca în fiecare probă să se adauge aceeaşi concentrație a standardului intern.

24. METODE BAZATE PE DIFUZIA LUMINII. DETERMINARI NEFELOMETRICE SI TURBIDIMETRICE

24.1. Generalităţi, principiul metodei

Difuzia este împrăştierea radiaţiei datorită neomogenităţii mediului (gaz, lichid, solid). Din punct de vedere analitic are importanţă difuzia cauzată de particule solide (precipitate, suspensii, emulsii).

Dacă se consideră un flux luminos de intensitate I_o care cade asupra unei cuve în care se găseşte o soluţie cu particule coloidale (fig.24.1.), atunci o parte din radiaţiile incidente sînt absorbite şi o parte sînt difuzate de către particulele în suspensie, astfel că pe direcţia fascicolului incident la ieşirea din soluţie se poate observa fascicolul transmis cu intensitatea I_t, iar pe o direcţie perpendiculară se va putea observa lumina difuzată de către particule avînd intensitatea I_d.

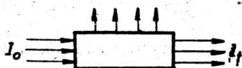


Figura 24.1. Transmisia şi difuzia luminii de către o soluţie tulbure.

Intensitatea luminii difuzate se supune ecuaţiei lui Rayleigh care sub formă simplificată este dată de relaţia:

$$I_d = I_o.K.\frac{N.V^2}{\lambda^4.r^2},$$ în care:

N- este numărul de particule în volumul dat; V-volumul unei particule; λ-lungimea de undă a radiaţiei incidente; K- este o mărime care depinde de indicele de refracţie al particulelor şi al mediului de dispersie şi de unghiul sub care se face observarea şi va fi constantă pentru un anumit tip de soluţie coloidală, dacă observarea se face sub acelaşi unghi; r-distanţa pînă la observator.

Rezultă că intensitatea fascicolului luminos difuzat depinde numărul de particule şi de volumul acestora şi dacă la obţinerea suspensiei se lucrează în condiţii menţinute riguros identice pentru a obţine particule de aceeaşi dimensiune (V=const.) atunci pentru o anumită lungime de undă intensitatea va fi proporţională cu N, deci concentraţia.

Metoda nefelometrică de analiză (tyndalometria) are la bază măsurarea fascicolului luminos difuzat pe o direcţie ce face un unghi ce cea a fascicolului luminos incident.

Intensitatea fascicolului luminos transmis I_t depinde de intensitatea celui incident I_o după o lege analoagă celei de la absorbţie dată de Lambert-Beer:

$$I_t = I_o \cdot e^{-\tau l}$$

unde: τ - este coeficientul de turbiditate şi l- este grosimea stratului de suspensie.

Pentru suspensii foarte diluate τ este dat de relaţia:

$$\tau = K \cdot \frac{c \cdot d^3}{d^4 + \alpha \cdot \lambda^4}$$

unde c-este concentraţia; d-diametrul mediu al particulei; λ - lungimea de undă; K-constantă de proporţionalitate care depinde de natura suspensiei şi de metoda de măsurare; α-o constantă care depinde de metodă.

Relaţia de mai sus arată că pentru suspensii de particule de aceeaşi natură obţinute în condiţii riguros similare pentru a forma particule de acelaşi diametru şi măsurate în aceleaşi condiţii α, K, d, λ se pot considera constante şi prin urmare τ este proporţional cu concentraţia particulelor în suspensie $\tau = K \cdot c$, rezultă prin urmare:

$$I_t = I_o \cdot 10^{-K' \cdot c \cdot l}$$

unde K' conţine şi trecerea la logaritmi zecimali. Dacă se notează $\log I_o/I_t = S$ se obţine turbiditatea ca mărime analoagă absorbţiei optice:

$$S = K' \cdot c \cdot l$$

Relaţia se aplică doar soluţiilor diluate, la prepararea cărora s-au menţinut condiţii stricte pentru obţinerea unor suspensii omogene cu particule de aceleaşi dimensiuni.

Măsurarea fluxului luminos transmis pe direcţia fascicolului iniţial de către soluţia coloidală sau suspensie stă la baza metodei turbidimetrice de analiză.

24.2. Aparatura

Datorită analogiei care există între turbiditate şi absorbanţă, în general, tehnica de lucru şi aparatura folosită în turbidimetrie şi nefelometrie este similară celor din absorbţiometrie.

In turbidimetrie se pot folosi aparate vizuale de construcţie simplă asemănătoare celor utilizate în analizele fotometrice. Intensitatea transmisă prin soluţia de determinat este comparată cu intensitatea unui fascicol de referinţă trecut printr-un standard care constă într-o placă de sticlă mată.

Cu anumite modificări care să asigure o iluminare laterală a probei astfel încît să se poată observa radiaţiile difuzate, fotometrul vizual se poate folosi şi pentru măsurători nefelometrice. Tot pentru măsurători nefelometrice se pot utiliza şi dispozitive fotoeletrice cu iluminare laterală a probei de tipul celui prezentat la metoda fluorimetrică.

Schema optică a dispozitivului pentru măsurători nefelometrice tip TK care se ataşează spectrofotometrului monofascicul este dată în figura 24.2.

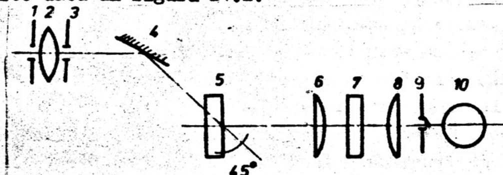


Fig.24.2. Schema optică a accesoriului TK pentru măsurători nefelometrice ataşat unui Spekol.

Lumina monocromatică pornind de la fanta de ieşire (1) a monocromatorului, intră prin lentila biconvexă (2) în dispozitivul de măsurare nefelometric. Oglinda (4) îndreaptă radiaţiile către cuva cu probă (5) iar observarea radiaţiilor difuzate se face sub un unghi de 45^o în raport cu fascicolul incident. Radiaţiile difuzate ajung prin intermediul lentilelor plan convexe (6) şi (8) la fotocelula (10). Diafragmele reglabile (3) şi (9) limitează unghiul solid sub care sînt preluate radiaţiile iar între lentilele (6) şi (8) se poate introduce un filtru (7) de absorbţie sau interferenţă care după caz, să oprească eventualele radiaţii de fluorescenţă de la probă. In calea fascicolului luminos se introduc pe rînd proba de măsurat şi standardul de turbiditate, aparatul utilizînd drept standard o sticlă cu turbiditate medie ce este dependentă de lungimea de undă. Este necesară o etalonare în funcţie de concentraţia valorii obţinute în comparaţie cu standardul de turbiditate pentru o serie etalon la o anumită lungime de undă.

La aparatul Spekol există un accesoriu cu indicativul TR cu care se pot efectua măsurători nefelometrice pentru probe ce se află în eprubete. Acestea se introduc într-un compartiment umplut cu apă distilată curată şi filtrată în prealabil. Etalonarea se face în raport cu o suspensie standard de $BaSO_4$.

<u>Domeniul de aplicaţie</u> al nefelometriei şi turbidimetriei este mai restrîns decît al spectrofotometriei însă comparabil din punct de vedere al exactităţii şi sensibilităţii.

Cînd suspensia este densă se alege metoda turbidimetrică iar pentru suspensii în concentraţii mici se alege metoda nefelometrică. De asemenea metoda nefelometrică se aplică şi atunci cînd soluţia este colorată. In cazul suspensiilor colorate, alături de fenomenele de difuziune date de particulele solide vor apara şi fenomene de absorbţie date de coloraţia suspensiei.

24.3. Determinări turbidimetrice

24.3.1. Dozarea turbidimetrică a ionului sulfat din apa potabilă sau industrială

Principiul metodei se bazează pe determinarea turbidității probei de apă care conține ionul SO_4^{2-} tratată cu cristale de $BaCl_2$-$2H_2O$. Pentru a obține rezultate reproductibile condițiile de lucru: temperatura, mărimea cristalelor de $BaCl_2.2H_2O$ agitarea, timpul de repaos, trebuie să fie menținute constante atît în soluția curbei de etalonare cît și în probele de analizat. Reactivi:

- Soluția standard de sulfat - se diluează 10,41 ml soluție titrată de H_2SO_4 0,02 N la 100 ml cu apă distilată. Se poate folosi de asemenea o soluție de sulfat de sodiu: 0,1479 g Na_2SO_4 se usucă la 105°C și se diluează la 1000 ml cu apă distilată. Ambele soluții conțin 0,1 mg SO_4^{2-} pe 1 ml.
- Soluție acidă de NaCl (NaCl-Acid) - se dizolvă 240 g NaCl în apă distilată care conține 20 ml HCl concentrat și se diluează la 1000 ml;
- $BaCl_2.2H_2O$ - se pulverizează reactivul, se cerne și se utilizează cristalele cu dimensiunile de 20-30 mesh;
- Glicerină - soluție 1:1 în volume

Modul de lucru. Se pregătesc 7 pahare de 100 ml care se numerotează. Dacă este necesar se îndepărtează prin filtrare suspensiile grosiere din apa analizată.

Se pipetează un volum de apă de analizat care poate conține de la 0,5-3 mg SO_4^{2-} și se aduce volumul la 50 ml cu apă distilată. Se pregătește o probă martor constînd în 50 ml apă distilată. Pentru curba de etalonare se întrebuințează soluția standard de sulfat de la 0,25-0,3 mg, iar volumele corespunzătoare se aduc la 50 ml cu apă distilată.

Proba de analizat, martorul, standardele se tratează în continuare în mod similar. Se pipetează cîte 10 ml reactiv NaCl-HCl și se agită. Se adaugă 0,25-0,3 mg cristale de sulfat de bariu și se agită un minut, după care se lasă în repaos 4 minute și se agită din nou 13 secunde.

Se preferă o agitare de tip electromagnetic sau de alt

tip automată care să asigure o viteză constantă de agitare. Se citeşte turbiditatea în domeniul de lungime de undă 380-425 nm în celule de cel puţin 1 cm, preferabil 4-5 cm.

Se construieşte curba de etalonare trecînd în abscisă concentraţia SO_4^{2-} în p.p.m şi în ordonată turbiditatea S. Folosind curba de etalonare se află cantitatea de SO_4^{2-} din proba analizată şi se calculează SO_4^{2-} în mg/l.

Observaţie: Glicerina se poate înlocui cu zahăr sau glucoză (200-300 g la 1000 ml), gelatină alimentară sau amidon dizolvat în apă călduţă (10 g în 1000 ml). Se va adăuga la astfel de soluţie 1 g fenol pentru a împiedica fermentaţia. Se poate lucra şi fără coloid de protecţie, dar depunerea suspensiilor este mai rapidă.

Anexa 1

Potențialele de semitreaptă pentru unii ioni metalici anioni și subbtanțe organice

Compuși	Electrolit de bază	$E_{1/2}$V (ESC)
1	2	3
Al^{3+}	LiCl 0,1 M	- 2,1
Bi^{3+}	HNO_3 1 M	- 0,1
Ca^{2+}	$(C_2H_5)_4NI$ (0,1M în soluție alcoolică 80 %)	- 2,2
Cd^{2+}	KNO_3 1M (HNO_3 1M)	- 0,586
	KCl 1M	- 0,64
	KCl 0,1 M	- 0,60
Co^{2+}	KNO_3 0,1 M	+ 0,02
	KCl 0,1 M	- 1,2
Cr^{3+}	Piridină 0,1M + Py.HCl 0,1M	- 2,1
Cu^{2+}	KCl 0,1 M	+ 0,04
Fe^{2+}	KCl 0,1M ($BaCl_2$ 0,1M)	- 1,3
Fe^{3+}	Citrat de sodiu 0,5 M	- 0,35
Ge^{4+}	NH_4Cl 1M + NH_4OH 0,5 M	- 1,45
K^+	$N(CH_3)_4Cl$ 0,1 M	- 2,13
Li^+	$N(CH_3)_4Cl$ 0,1 M	- 2,31
Mn^{2+}	NH_4OH 1 M + NH_4Cl 1 M	- 1,45
	KCl 0,1 M	- 1,51
Na^+	$N(CH_3)_4Cl$ 0,1 M	- 2,11
Ni^{2+}	KCl 0,01 M . . . 1 M	- 1,1
Pb^{2+}	KNO_3 1 M	- 0,405
	Tartrat de sodiu (pH=9)	- 0,50
	KCl 0,1 M	- 0,40
	NaOH 1 M	- 0,76
Sn^{4+}	NH_4Cl 4 M + HCl 1M	- 0,25
Sr^{2+}	$N(CH_3)_4I$ 0,1 M	- 2,11
Tl^+	KNO_3 1 M	- 0,505
	NH_4OH 1M + NH_4Cl 1M	- 0,519
Ti^{3+}	Acid tartric 0,2 M	- 0,28

Anexa 1 (continuare)

1	2	3
Zn^{2+}	KNO_3 1 M	-1,012
	NH_4OH 2M + NH_4Cl 2M	-1,43
	Tartrat de sodiu 0,5M (pH=9)	-1,45
	KCl 0,1 M	-1,00
Anioni		
CN^-	NaOH 0,1 M	-0,45
NO_3^-	KCl 0,1 M + HCl 0,01 M	-0,91
H_2O_2	NaOH pH=13,5	-0,98
S	Py + CH_3COONa 1 M	-0,7
SCN^-	NaOH 1 M	+0,18
HS^-	NaOH 0,1 M	-0,70
SO_3^{2-}	HNO_3 0,1 M	-0,38
$S_2O_4^{2-}$	$(NH_4)_2HPO_4$ 1M + NH_4OH 1M	-0,43
$S_2O_8^{2-}$	Na_2SO_4 10^{-3}M	-0,5
Compuşi organici		
Acetonă	NH_4Cl 0,1 M + LiCl 0?1 M	-1,7
Acid ascorbic	Tampon Britton-Robinson (pH=7)	-0,06
	" pH=9	-0,13
	" pH=12	-0,51
Acid picolinic	HCl 0,1 M	-0,89
Acid nicotinic	HCl 0,1 M	-1,12
Acid chinolinic	HCl 0,1 M	-0,82
Acid o-ftalic	Tampon acetat (pH=3,6)	-1,33
Acid oxalic	NH_4Cl 0,1 M	-1,0
Acid cloracetic	Tampon amoniacal	-0,84
	pH=8,2	-1,57
Acid tioglicolic	Tampon amoniacal (pH=10,1)	-0,55
Aldehida formică	LiOH 0,1 M + LiCl 0,1 M	-1,56
Aldehidă acetică	LiOH 0,1 M	-1,64
Aldehidă benzoică	H_2SO_4 0,1 M	-0,92
Cistină - cisteină	HCl 0,1 M	-0,05
		-0,7

Anexa 1 (continuare)

1	2	3
Chinolina	NH_4Cl 0,1 M	-1,06; -1,64
	LiCl 0,1 M	-1,28; -1,74
	LiOH 0,1 M	-1,37; -1,57
8-hidroxichinolina	Tampon amoniacal pH=10	-1,46
nitrozo- naftol	Tampon amoniacal pH=9,9	-0,33
nitro naftalina	CH_3COONa 0,4M în CH_3OH	-0,55; -1,05
Nitrobenzen	Tampon amoniacal pH=9	-0,20
Piridina	KCl 0,1 M	-1,49
	KCl 0,1 M + NH_4OH pH=8,7	-1,8
Papaverina	$N(CH_3)_4OH$ 0,02 M	-1,95
Vitamina B_1(tiamina)	KCl 0,1 M	-1,25
Vitamina B_2(riboflavina)	KCl 0,1 M	-0,35
Vitamina B_6 (piridoxina)	$N(CH_3)_4Br$	-1,8
Vitamina B_{12}(cianocobalamina)	Tampon fosfat pH=7	-0,06; -1,02

Anexa 2

Liniile analitice şi de control ale unor elemente

Element	Linii analitice Å	Linii de control	Element	Linii analitice Å	Linii de control
Ag	3280,6	3382,8	Mo	3132,5	3170,3
Al	3082,1; 3092,7	3944,0	Na	3302,3 ; 3302,9	
As	2349,8		Nb	2927,8 ; 3094,1	2950,8
Au	2775,9	2427,9	Ni	3414,7	3050,8
B	2496,7	4934,0	Os	2909,0 ; 3058,6	3267,9
Ba	4554,0		P	2553,2 ; 2554,9	2873,3
Be	2348,6		Pb	2883,0	
Bi	3076,7	2897,9	Pd	3404,5 ; 3421,2	3516,9
C	2478,5		Pt	2659,4	2733,9
Ca	3933,6 ; 3968,4	4226,7	Re	3460,4	
Cd	3261,0	3403,6	Rh	3323,0 ; 3396,8	3434,8
Ce	4012,3	3327,8	Ru	3498,94	
Co	3405,1	3553,0	Sb	2580,0	2877,9
Cr	4254,3 ; 4274,8	4289,7	Sc	2552,3 ; 4246,8	3353,7
Cu	3247,5 ; 3273,9		Si	2881,5	2516,1
Fe	2483,2 ; 3020,0	3021,0	Sn	2839,9 ; 3175,0	2863,3
Ga	2943,6	2874,2	Sr	4077,7 ; 4607,3	4215,5
Gd	3645,6		Ta	2714,6	2727,7
Ge	3039,0	2691,3	Te	2383,2 ; 2385,7	
Hf	3072,8 ; 3134,7		Th	2837,2	3188,1
In	3039,3	2710,2	Ti	3372,8 ; 3377,5	3192,0
Ir	3220,7 ; 3513,6		Tl	2767,8	2918,3
K	3446,7 ; 3447,7	4044,1	U	4241,6 ; 4244,3	2882,7
La	3337,4		V	3183,4 ; 3183,9	3185,3
Li	3232,6	4602,8	W	2944,3 ; 2724,3	2724,3
Lu	4518,57		Y	3242,2 ; 3694,2	3216,6
Mg	2852,1	2795,6	Zn	3345,0	3302,5
Mn	2789,2	2576,1	Zr	3438,2	3279,2

Anexa 3

Elementele ce pot interfera liniile analitice

Element de analizat	Elemente ce interferă liniile analitice	Element de analizat	Elemente ce interferă liniile analitice
1	2	3	4
Ag	Mn,Mo,Ta,Th,V,Y (I)	Mn	Mg,Ta,W,Zr (I)
Al	Co,Mo,Th,V (I) Mg,Mo,Nb,Th,V (II)	Mo	Fe,Mn,Te,V (I)
As	In,Ti,W,Y (I)	Na	Cr,La,Y,Zn,Zr (I)
Au	Co,Cr,Mn,Nb,Ta,U,V(I)	Nb	Al,Co,Pt,V,W,Cu (I)
Ba	Cr,Ti,Zr (I)	Ni	Co,Th,Y,Zr (I)
Be	Ni,W (I)	P	Co,Nb,Y,Zr (I) Co,Nb,Ni,Ta,W (II)
Ca	Nb,Ti,V,Zr (I) Co,Sr,U,V,Zr (II)	Pb	Te,Mn,W (I)
Cd	Co,Nb,Sc,Th,Ti,V (I)	Pt	Cr,Ga,Nb,Ta,Th,U,V (I)
Co	Cr,Nb,Sc,Th,Ti,V (I)	Sb	Mn,Nb,Ta,Ni,W,Zr (I)
Cr	Mn,Nb,Ni,Ti,Zr (I) Co,Cu,La,Li,Nb,Ni (II)	Sc	Mo,Pt,Te,U,W (I) Fe,Mo,Nb,Ta,U,V (II)
Cu	Co,Cr,Fe,Mo,Nb,Ta (I) Co,Fe?Mn,Se,Th,Ti (II)	Si	Cd,Co,Ta (I)
Fe	Sn,V,W (I) Cr,Nb (II)	Sn	Cr,La,Mn,Th,U,V,W (I) Co,In,La,Mo,Te (II)
Ga	Co,Fe,La,Ni,U,V (I)	Sr	Ce,Cr,La,Mn,Ni,Ti,Y (I) La,Mn,Nb,V (II)
Ge	Fe,In,Mo,Nb,Sc,U,V (I)	Ta	Ni,Th,U (I)
In	Co,Cr,Fe,Ge,Nb,Th,V (I)	Te	Co,Cr,Fe(I),Cr,Te,U (II)
K	Co,Cr,Mo,Ni,V,Zr (I) Mo,Zr (II)	Th	Cd,Co,In,Mo,Ni,Sc,U,W (I)
La	Co,Cu,Fe,Mg,Ta,Th,U,W(I)	Ti	Co,Mo,Ta,W(I),Co,Mo,V,Zr (II)
Li	Co,Fe,Nb,Sb,Th,U,W (I)	U	Am,Co,Cu,Cr,Mo,Nb,P,V,W(I) Co,Nb,Ti,W (II)

Anexa 3 (continuare)

1	2	3	4
Mg	Fe,Mo,Nb,Zr (I)	V	Ca,Cr,Ta,W (I)
		W	Fe,Mn,Ta,Th,V(I),Nb,Ni (II)
		Zn	Ca,La,Mn,Mo,Ta,Th,V,Zr (I)
		Zr	Te,Nb,V,Y (II)

(I) influenţează prima linie

(II) influenţează a doua linie din anexa nr.2

BIBLIOGRAFIE GENERALA

1. L.Kekedy, "Analiza fizico-chimică", Ed.didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1969.
2. C.Luca,Al.Duca, I.Al.Crişan, "Chimie analitică şi analiză instrumentală", Ed.did.şi pedag., Bucureşti, 1983.
3. Al.Duca, Al.Nacu, Cl.Calu, "Chimie analitică şi analiză instrumentală.Metode instrumentale de analiză şi informare (vol.II), I.P.Iaşi, 1980.
4. E.Cordoş, "Analiza instrumentală", Univ.Cluj-Napoca, 1980.
5. Al.Duca, I.Antonescu, Gh.Moroi, "Chimie analitică cantitativă" (manual practic,vol.II), I.P.Iaşi, 1979.
6. A.Nacu, "Metode fizice şi fizico-chimice în analiza substanţelor în chimie anorganică", Ed.did.şi ped.,Bucureşti,1983.
7. Gr.Popa, S.Moldoveanu, "Analiza chimică cantitativă cu reactivi organici", Ed.Tehnică, Bucureşti, 1969.
8. I.Lupu, F.Grigorescu, L.Lupu, "Analiza instrumentală în metalurgie şi construcţii de maşini", Ed.Tehnică, Bucureşti,1966.
9. I.S.Fritz, "Quantitative analytical chemistry, Ed.Allen and BaconInc. Boston, 1974.
10. x x x Standard methods of Chemical analysis (vol.I,II) Ed.D.Van Nostrand Campany, Inc, New York, 1963.
11. P.G.Jeffry, "Metode chimice de analiză a rocilor", Ed.Tehnică Bucureşti, 1983.
12. G.Baiulescu, T.Născuţiu, "Metode fizice de analiză a urmelor", Ed.Tehnică, Bucureşti, 1974.
13. S.Siggia, J.Gordon Hanna, "Quantitative organic analysis via funcţional groups", Ed.J.Willey and Sons, New York, 1979.
14. L.Savici, "Aparate de analiză fizico-chimică", Ed.Tehnică, Bucureşti, 1979.
15. M.Pinta, "Recherche et dosage des elements trace", Dunod, Paris, 1962.
16. M.Rusanovschi, Ad.Dragnea, "Analiza chimică textilă" (vol.I, II), Ed.Tehnică Bucureşti, 1981.
17. D.Skoog, D.M.West, "Fundamental of analytical chemistry", Holt,Rinehart and Wimtou, New York, 1976.

BIBLIOGRAFIE SPECIALA

(Metode electrochimice de analiză)

18. J.L.Lingane, Electroanalytical Chemistry, Interscience Publishere, New York, 1958.
19. D.R.Browning, Mèthodes electrochemiques d'analyse, Ed.Masson et Cie, Paris, 1972.
20. G.C.Milner, Coulometry in Analytical Chemsitry, Ed.Pergamon London, 1968.
21. O.Enea, Metode potenţiometrice în "Metode fizico-chimice de analiză în Chimia analitică", CDICP, Bucureşti,vol.II,1970.
22. C.Luca, pH-ul şi aplicaţiile lui, Ed.Tehnică, Bucureşti,1973.
23. L.Kekedy, Senzori electrochimici metalici şi ioni selectivi, Ed.Acad.RSR, Bucureşti, 1987.
24. L.Meits, Polarographie Techniques Interscience, New York, 1965.
25. P.Zuman, Organic Polarographie Analysis, Pergamon Press, Oxford, 1974.
26. G.E.Baiulescu, V.V.Coşofreţ, Application of ion-selective membrane in organic analysis, Ellis Horwood Limited, New York, London, 1977.
27. J.Heyrovsky, J.Küto, Tratat de polarografie, Ed.Acad.RSR, Bucureşti, 1959.

(Metode de analiză prin spectrometrie atomică)

28. C.Vellon, Atomic Emission Spectroscopy, capit.VI în "Spectroscopie Methods for Elements, John Wiley, New York, 1978.
29. J.Mika, T.Török, Analytical Emission Spektroscopy, Ed. Butterworths, London, 1974.
30. D.Todor, Fotometria de flacără în "Metode fizico-chimice de analiză în Chimia analitică", vol.I,cap.II, CDICP, Bucureşti, 1970.
31. M.Pinta, Spectrometric d'absorbtion atomique, Masson et Cie Paris, 1971.
32. E.P.Berlin, Principle and Practice of X-ray Spectrometrie Analysis, Plemen Press, New York, 1970.

33. L.S.Birks, X-ray Spectrochemical Analysis, Interscience, New York, 1969.
34. D.Ciomîrtan, Metode de analiză cu raze X, în Metode fizice de analiză în Chimia analitică, vol.II, CDICP, 1970.
35. R.O.Miller, Spectrochemical analysis by X-ray-fluorescence, Plemen Press, New York, 1972.
36. E.Cordoş, C.Manoliu, Spectrometria de absorbţie şi fluorescenţă atomică, Ed.Acad.RSR, Bucureşti, 1984.

(Metode prin spectrometrie moleculară)

37. I.Hogea, V.Părăuşanu, Spectroscopia de absorbţie în vizibil şi ultraviolet, în "Metode fizice de analiză în Chimia analitică", vol.III, CDICP, Bucureşti, 1970.
38. I.Pogany, M.Banciu, Metode fizice în Chimia organică, Ed. ştiinţifică, Bucureşti, 1972.
39. E.B.Sandell, Colorimetric determination of traces of metals, Ed.III, Interscience Publisheres, Inc, 1958.
40. Z.Marcenko, Fotometriceskii analiz., Moskva, 1975.
41. Rao C.N.R., Chemical Application of Infrared Spectroscopy, New York, Academic Press, 1963.
42. Rao C.N.R., Ultraviolet and Molecular Spectroscopy, M.C.Graw Hill, New York, 1962.
43. x x x Introducere în spectroscopia experimentală, Ed.Tehnică Bucureşti, 1966.
44. L.M.Jackman, S.Sternhell, Application of Nuclear Megnetic Resonance in Organic Chemsitry, ed.a 2-a, Pergamon Press, Oxford, 1969.